分散元素地球化学及成矿机制

涂光炽　高振敏　胡瑞忠　张　乾
李朝阳　赵振华　张宝贵
等著

地质出版社
·北　京·

内 容 提 要

分散元素一般指在地壳中丰度很低（多为 10^{-9}级），而且在岩石中极为分散为特征的元素。分散元素包括 Ga、Ge、Se、Cd、In、Te、Re、Tl 等 8 个元素。本书是近年来作者们在研究分散元素地球化学和成矿机制的基础上编写而成，全书共分 10 章，前两章介绍分散元素的性质、用途和生产情况及中国分散元素矿床概况，后 8 章介绍每个分散元素的地球化学、矿物学和典型矿床。

本书重点研究了分散元素的地球化学行为及超常富集机制；讨论了分散元素矿床类型的划分、分散元素独立矿床的含义及中国西南地区分散元素矿床集中出现的有利因素；研究了分散元素的赋存状态及自然界中分散元素矿物产出的情况；研究了分散元素的成矿规律、成矿模式和讨论了分散元素的找矿方向。

本书是目前国内外第一本讨论分散元素地球化学和成矿机制的系统专著，它对从事地质、矿床、地球化学专业的科研、教学及找矿勘查人员都有重要参考价值。

图书在版编目（CIP）数据

分散元素地球化学及成矿机制/ 涂光炽等著 .-北京：地质出版社，2004.2
ISBN 7-116-03995-3

Ⅰ.分… Ⅱ.涂… Ⅲ.①稀散元素矿床-地球化学②稀散元素矿床-成矿条件 Ⅳ.P618.701

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2003）第 122971 号

FENSAN YUANSU DIQIU HUAXUE JI CHENGKUANG JIZHI

责任编辑：王章俊 祁向雷
责任校对：王素荣
出版发行：地质出版社
社址邮编：北京海淀区学院路 31 号，100083
电 话：(010) 82324508（邮购部）；(010) 82324577（编辑部）
网 址：http://www.gph.com.cn
电子邮箱：zbs@gph.com.cn
传 真：(010) 82310759
印 刷：北京中科印刷有限公司
开 本：787mm×1092mm
印 张：26.875
字 数：650 千字 彩图：3 页
印 数：1—1000 册
版 次：2004 年 2 月北京第一版·第一次印刷
定 价：70.00 元
ISBN 7-116-03995-3/ P·2448

前　　言

分散元素没有严格的定义，一般指在地壳中丰度很低（多为 10^{-9}级），而且在岩石中以极为分散为特征的元素。多数分散元素在自然界形成矿物的几率很低，而且产地稀少，因此将这些元素称为分散元素。分散元素包括镓 Ga、锗 Ge、硒 Se、镉 Cd、铟 In、碲 Te、铼 Re、铊 Tl 等 8 个元素。

19 世纪初以来，人们先后发现了某些分散元素，当时对它们的用途和自然界产出情况几乎一无所知，主要原因是当时工业落后和它们在自然界物质组成(如岩石）中的含量非常低，无法将它们提取出来（В．В．Иванов，1966）。维尔纳茨基为分散元素地球化学研究的奠基人，他于 1922 年将分散元素引入地球化学领域。第二次世界大战前期，由于新技术革命，某些分散元素得到了一定的应用，寻找分散元素矿产资源，成为当时地学科学家研究的重点。分散元素在国民经济建设的各领域中有着广泛的用途，特别在高科技领域，如通讯用的高性能电池、集成电路、超导材料、光纤和半导体材料、特种玻璃、钢铁和橡胶工业等等。它们在电子、冶金、仪表、化工、医药等行业的发展中是不可替代的原材料。

过去地学工作者一直认为“分散元素不形成独立矿床，它们以伴生元素方式存于其它元素的矿床内”。因而，长期以来，国内外未见有分散元素独立矿床的报道。近十年来，在我国西南地区相继发现了锗、铊、硒和碲的独立矿床，这是矿床学上的重大突破。分散元素独立矿床的发现说明分散元素不但具有分散的一面，而且在一定地质条件下，也能聚集形成独立矿床甚至还能形成大型—超大型矿床。

分散元素矿床分为独立矿床和伴生矿床两大类。分散元素独立矿床是指它们的富集程度很高，经常有分散元素的独立矿物或富含分散元素载体物（类质同象矿物或吸附体）的出现为矿化特征；矿床规模较大，随着开采和冶炼技术的提高，以及市场需求的变化，分散元素可以不再是副产品，不再是开采其它矿产资源而回收的伴生元素，而是分散元素本身的经济价值高于或等于并存的其它矿种。因为 Te、Se、Tl 三个元素的独立矿物最多，独立矿物出现的越多，表明它们富集能力越强，形成独立矿床的潜在能力越大。本书中的独立锗矿床和硒矿床，主要是以有机结合态和吸附状态富集成矿。分散元素形成独立矿床的条件很苛刻，往往不是一次成矿作用形成的，而是经过多期次成矿过程，方

能形成独立矿床。

分散元素以伴生元素产出的机会很多，很多分散元素伴生矿床与其共存的主元素往往都能同时达到大型甚至超大型规模。绝大多数分散元素富集在一定类型的矿床中，如镓主要富集在铝土矿中，在一些低温铅锌矿中也有富集；锗主要在低温铅锌矿和成熟度低的煤矿中；硒除富集于黑色岩系中外，在某些金矿中也会出现硒的富集体；镉主要在铅锌矿中；铟经常出现在锡石硫化物矿床和富锡的铅锌矿床中；碲与铋矿和金矿常共生在一起；铼主要产在斑岩型铜(钼)矿床中；铊除了独立矿床外，它常与低温砷-汞-锑-金矿在一起或产于这些矿床的成矿带上。在寻找和开发上述类型矿床时，应注意查定相应分散元素的含量情况，以便使相应伴生的分散元素得以综合回收利用。

20世纪90年代初我们在开展“低温地球化学”研究中就开始了某些分散元素的研究工作，在此基础上，1997年得到了国家自然科学基金重点项目“分散元素成矿机制”的支持，全面开展了分散元素地球化学、矿物学及其成矿机制研究。研究的重点区域是中国西南地区，研究的主要元素为锗、硒、镉、铟、碲和铊等六个元素，镓和铼主要收集前人资料。经过作者系统总结研究成果，撰写了本专著。由于时间短促，某些方面研究还不够深入，认识也不尽全面，热诚欢迎地学界同行批评指正。

全书共分十章，分别由下列同志执笔：第一章涂光炽；第二章高振敏；第三章张宝贵、张忠；第四章第一节叶霖、刘铁庚，第二节刘铁庚、叶霖，第三节李朝阳、刘玉平、谷团；第五章第一、二、四节胡瑞忠、戚华文，第三节卢家烂、庄汉平；第六章第一、三节姚林波、高振敏，第二、四节温汉捷；第七章第一、二、三节曹志敏、李宝华、陈翠华、宋谢炎，第四节赵振华、张佩华、包志伟；第八章张乾；第九章张乾；第十章邓海琳；后记高振敏。

涂光炽院士审阅了全书初稿，并对各章节提出了修改意见。

全书的编写工作由高振敏主持，最后由高振敏统稿。姚林波负责全书的排版和第三章、第五章中插图制作，温汉捷、叶霖完成了第七章插图的制作。

本书相关的研究工作是在国家自然科学基金委员会和中国科学院资源环境局的领导、支持和关怀下，在中国科学院地球化学研究所、中国科学院广州地球化学研究所和成都理工大学直接领导和支持下完成的。研究工作中得到了贵州省科技厅，贵州省、云南省、四川省、广西自治区、湖北省及内蒙古自治区的地质矿产部门、有色和冶金系统各单位，云南临沧铀锗矿、湖北第二地质大队、拉尔玛金矿、贵州都匀牛角塘铅锌矿、云南都龙锡锌矿、内蒙古孟恩陶勒盖铅锌矿、广西大厂锡矿、云南南华砷矿等有关矿山大力帮助并提供了大量宝贵资料，使本书编写得以顺利进行。笔者在此表示衷心感谢，并致以崇高敬意。

目　　录

第一章　绪　　论

分散元素含义并没有严格的界定。在西方地球化学文献中甚少将分散元素作为一种元素群体对待，前苏联及俄罗斯地球化学界，虽对个别分散元素，如锗、硒等，研究与讨论较多，但很少从整体上涉及和讨论分散元素地球化学和成矿问题。

本专著之所以称为《分散元素地球化学及成矿机制》，是因为作者从长期野外与测试实验的实践中深刻地认识到，分散元素作为一个别具一格的群体确实是客观存在的。研究这个群体不仅具有理论意义，而且，种种迹象显示，这个群体在自然界经过一定富集后，具有新的潜在资源优势。这种认识启示了作者，应当通过一些工作，将这一近似空白的领域填补起来。在国家自然科学基金委员会的大力支持和中国科学院地球化学研究所的主持下，这个想法是如愿以偿了。但应当说，这只是一个开端，而这本书是开端工作的汇报。

读者在阅读本书时一定会提问“分散元素是个什么样的元素群体，哪一些元素能称作为分散元素?”早在 1994 年，作者曾经发表一短文，题目是《分散元素可以形成独立矿床——一个有待开拓深化的新矿产领域》。短文对分散元素作了十分简短、扼要的概括:“它们指在地壳中平均含量低 (一般为 10^{-6}～10^{-9}级)，而又十分分散的元素，如 Ge、Ga、Tl、In、Se、Te 等”。该短文还提出，经过近期工作，“若干传统观念需要更新，如认为分散元素很难形成独立矿物，就更说不上形成独立矿床了。看来，在一定条件下，分散元素矿物可以形成工业堆积。另外，非矿物形成的富集成矿，如表面吸附成矿，也是应当考虑的。”

这里试对分散元素名词和概念的演化作概略的回顾。

分散元素这一名词是维尔纳茨基于 1922 年提出的。他当时作出的 92 种地球化学元素分类中，将分散元素 (11 种) 与贵金属元素 (7 种)，稀有气体 (5 种)，稀土元素 (15 种)、强放射性元素 (7 种) 和循环元素 (44 种) 平列。维氏定义的分散元素指它们不形成化合物。维氏的分散元素含义在前苏联学者中有一定影响。如 Синдеева (1956) 也认为分散元素基本不形成独立矿物，它们以原子形式分散于地壳中。在 Синдеева 有关 Se、Te 的矿物学、地球化学和成矿类型专著中列出了 Se 和 Te 的矿物，各达 39 种。因此，他认为 Te 和 Se 是一般元素与分散元素之间的过渡元素。他认为典型的分散元素有 Re、Ga、Hf、Rb 等，在自然界找不到它们的独立矿物。

时至今日，以不形成独立矿物作为分散元素的关键内涵已难以成立。随着 20 世纪后半叶微细粒矿物测试鉴定手段与技术的快速发展，所有分散元素的独立矿物都已被发现。有的分散元素，如 Se、Te，其各自的独立矿物都已超过 100 种；最少的如 Ga，其独立矿物也有 3 种。但应当说，分散元素独立矿物一般颗粒较细小，且在地区和矿床类型分布上有局限性。

另一方面，分散元素概念依然存在，它们依然是地壳中重要的元素群体，仍有着特有的地球化学属性：即它们在地壳中含量或丰度很低，一般为 10^{-9}级；其次，它们在地质体中趋向于分散状态。

自然界中呈 10^{-9}级分布的元素并不少，如 Au 和几种铂族金属元素。但在自然界，相当一部分金和铂族元素经过各种地质作用，如岩浆重力和结晶分异，各种热液作用和地表风化搬运等得到富集，甚至成矿。这样，Au、Bi、Hg 和铂族元素等，尽管它们的地壳丰度很低，落入 10^{-9}级，但它们不趋向于分散，因而区别于 Ga、Ge、In、Tl、Cd、Re、Se、Te 等分散元素。

本书作者通过工作和多次讨论，对书中涉及的上述多种分散元素的富集机制和成矿基本上取得了共识，即可以三分法，作出粗略分类：

(1) 以分散元素独立矿物的大量形成和堆积而富集成矿，如滥木厂 Tl 矿体、拉尔玛 Se 矿床、大水沟 Te 矿床。

(2) 分散元素主要以被吸附方式富集成矿，如临沧 Ge 矿床。

(3) 较多的分散元素以类质同象代替主成矿元素，以此方式很难形成分散元素独立矿床，但可以超常富集，有利于综合回收。如会泽 Pb-Zn 矿中的 Ge，牛角塘 Pb-Zn 矿床中的 Cd，黔中一水铝矿中的 Ga。

在上述分散元素的超常富集和成矿方式中，某些分散元素趋向于单一方式富集。如 Te 常以形式多样的 Te 矿物方式成矿（大水沟、东坪），Ge 以被吸附方式在不成熟煤中成矿。另一些分散元素则表现以多种方式富集，如在滥木厂和南华，Tl 既形成独立工业矿物堆积，也呈其他富集态，存在于低温热液矿物辰砂、雄黄、雌黄中。在川、甘交界的拉尔玛硒金矿床，不仅出现若干种罕见硒矿物，如硒汞矿 HgSe，硒铜矿 Cu_2Se，灰硒铅矿 PbSe，硒镍矿 $NiSe_2$、硒锑矿 Sb_2Se_3 等，部分硒以类质同象进入灰锑矿等硫化物矿物，大部分硒则被粘土矿物和有机质吸附。

分散元素作为一种元素群体虽然可以确立，但它们和其他元素群体如稀有气体、贵金属（包括铂族元素和金)、稀土元素等却不同，后者在群体内部各元素之间有着许多共同点和内在联系。分散元素虽都有着地壳丰度低和在地壳中趋于分散这一共同点，但诸分散元素之间却缺少共同之处及内在联系。一些分散元素在元素周期表内分属不同的族，如 Se、Te 与 S 同族，Tl 在高温氧化环境下，其地球化学性质类似于 Rb、Cs。Ga 和 Ge 在一定条件下可与成岩最主要元素 Al 和 Si 密切共生，In 和 Cd 亲 S，Re 亲 S 和 Fe。可以说，本书涉及的 8 种分散元素各具不同地球化学性质。但另一方面，一些分散元素具多亲合性，这使分散元素与主要成岩元素成矿元素之间存在差异。

元素亲合性是一个比较笼统的地球化学概念，泛指在地壳环境下某一元素趋向于和 S、O、Fe、大气和有机质的结合或接近。换言之，元素的亲合性具体体现为亲硫、亲石(或 O)、亲铁、亲气、亲有机质。成岩元素如 Si、Al、Ca、Mg、K、Na 等均具亲氧或亲石性。Cu、Pb、Zn、Mo 等矿床的原生成矿矿物主要为硫化物和硫盐，这些元素具亲硫性。金和铂族元素虽很少与硫结合形成硫化物矿物，但在矿石中，金与铂族元素，无论其赋存状态，均与黄铁矿等硫化物在空间上密切共生，这也是亲硫的表现。概括地说，成岩元素和成矿元素多具单一亲合性，或亲石（氧)，或亲硫。

有意思的是若干分散元素却具有多重亲合性。试举一些实例说明。为了讨论的方便，将只考虑较宏观产出，暂不涉及微观控制作用。细节请参见后面的章节。

例如 Ga，从目前地质产出情况看，超常富集的镓，暂且无论镓的赋存状态，主要存在于沉积成因的一水硬铝石和中低温热液铅锌矿床中的闪锌矿内。从元素亲合性考虑，前

者为亲石，后者为亲硫。换言之，镓具有既亲石又亲硫的双重亲合性。

又如 Tl，它在一些低温热液矿床中，以铊的独立硫化物和硫盐矿物（如红铊矿等）形式出现，与辰砂、雄黄、雌黄等矿物共生，如贵州滥木厂和云南南华，也可以超常富集于辰砂等矿物中，这是铊亲硫性的表现。但在地表氧化环境中，高价铊的地球化学行为却与 K、Rb、Cs 等元素类似，因而具亲石性。

再如 Ge。在微观上，Ge^{4+} 和 Si^{4+} 性质十分近似，GeO_2 可以交代 SiO_2，即具亲石性。但在宏观上，从超常富集的角度出发，锗却具强烈的亲有机质性，可在不成熟煤层中形成大—超大型矿床（云南临沧）。一些低温热液铅锌矿床中也可见锗的富集（主要在闪锌矿中），这是锗亲硫性的表现。

当然，并非所有的分散元素都具有多重亲合性。譬如 Cd，它主要以类质同象方式进入一些硫化物矿物，如闪锌矿的晶格中。自然界难于观察到镉的独立矿物或呈吸附态。镉的单一亲硫性十分显著。

由于主要的成岩元素和成矿元素基本上都具有单一亲合性，因而在地球化学文献中甚少讨论和涉及亲合性的内容。由此分析，若干分散元素具多重亲合性可能是在自然界它们趋向于分散的因素和机制之一，而对分散元素多重亲合性的研究与探索也会给元素地球化学领域增加新的生长点。

目前，已被发现并做出适当评价的分散元素矿床，在全球范围内为数甚少。如不包括碲、金共生矿床，独立碲矿床（碲、铋共生），全世界仅知大水沟一处。在我国西南巨型低温热液成矿域中，发育较多汞、砷、锑矿床，但与之共生的铊矿体，也仅仅发现于滥木厂、南华两处，其他国家亦不多见。镓、锗呈硫化物矿物堆积，且具较大规模，与铜、锌、铅矿床共生，世界范围内仅见之于西南非洲纳米比亚之楚梅布（Tsumeb）。有关煤中锗的报道和研究较多，但金属矿化、大规模成矿鲜见，我国西南亦仅发现临沧一地，且具大—超大规模。独立硒矿床在扬子克拉通边缘于拉尔玛、渔塘坝两地产出。这在分散元素独立矿床分布上尚不多见。一些地质体中镓、铟、镉、铼等含量较高，但多呈类质同象代替主成矿元素，虽可顺便回收，但不构成独立矿床。故目前已知分散元素独立矿床在世界范围内为数不多。究其原因，不外乎是：

(1) 对分散元素宣传、找矿力度不够；

(2) 在分散元素富集成矿理论上、实验上还知之甚少，尚不可能对找矿起指导作用；

(3) 分散元素本身成矿难度大，限制了矿床数量上的发展和新发现。

这三种因素在不同程度上影响了找矿成果。今后除应加强对分散元素的宣传和找矿力度，努力探索找矿思路和成矿理论外，对分散元素找矿难度也应给予实事求是的估计。粗浅地说，难度表现在：

(1) 吸附成矿是若干分散元素，如锗、硒成矿的主要方式，但吸附成矿易受剥蚀。如何使吸附成矿保留下来值得研究；

(2) 一些分散元素形成工业矿物堆积难度大。这不仅因分散元素本身地壳丰度低，处于 10^{-9}级，且常与之结合成矿的其他元素也是 10^{-9}级，如碲与金、铋结合，形成各种碲化物矿物，但金、铋的地壳丰度也落入 10^{-9}级。10^{-9}级对 10^{-9}级，形成几率便微乎其微了。

分散元素成矿和得以保存的难度大，但克服了这些难度，元素地球化学界将会在经济和理论上得到发展。

第二章　分散元素和中国分散元素矿床

第一节　分散元素及其研究历史概况

分散元素（dispersed elements，俄文是 рассеянные элементы），一般是指在地壳中丰度很低（多为 10^{-9}级），在岩石中极为分散的元素。多数分散元素在自然界形成矿物的几率很低，而且产地稀少。分散元素包括 Ga、Ge、Se、Cd、In、Te、Re、Tl 8 个元素。

自 19 世纪初以来，人们先后发现了某些分散元素，当时对它们的用途和自然界产出情况几乎一无所知，主要原因是当时工业落后和它们在自然界物质组成（如岩石）中的含量非常低，无法将它们提取出来（В.В.Иванов，1966）。В.И. 维尔纳茨基（Вернадский. В.И.）于 1909～1911 年间对分散元素进行了开拓性的地球化学研究工作，成为分散元素地球化学研究的奠基人。第二次世界大战前期，由于新技术革命，某些分散元素得到了一定的应用，需要寻找分散元素矿产资源，当时地学科学家把研究的重点放在某些分散元素的地球化学特征和寻找有经济价值的资源产地上。

分散元素的研究经历了如下四个阶段：

第一阶段：19 世纪末至 1912 年，只有少数科学家（如 Wleügel，S.，1879；Vogel，O.，1894；Rimatori，C.，1905；Urbain，C. 1909）开始研究分散元素。这一阶段的研究工作主要围绕铟、锗、镉、铊、镓等元素进行，研究对象是闪锌矿中的某些分散元素。这一时期 В.И. 维尔纳茨基（1910）的贡献最大，他第一个利用光谱方法分析了大量闪锌矿样品，获取了第一手资料，并对铟、铊、锗、镉等元素的分布特征进行了高度概括和总结，他于 1922 年将分散元素概念引入到地球化学领域，并指出分散元素的赋存状态是下一步研究的重点。

第二阶段：第一阶段之后，间断了约 20 年之久，于 20 世纪 30 年代又开始了新一轮分散元素地球化学研究。这一阶段中，前苏联和西方的科学家采用光谱方法分析研究了各类矿物、不同矿床的矿石和尾矿中的分散元素（Goldschmidt，V.M.，1954；Graton，L.C.，1935；Papish，J.，1929；Ottemann，J，1940；Romeyn，H.，1933；Stoiber，R.E.，1940；Warren，H. 1945；Абрамов，Ф.И.，1939；Боровик，С.А，1938，1939，1941；Гольдшмидт，В.М，1939；Сауков，А.А.，1934；Щербина，В.В，1940，1949），应该指出的是，在这个阶段，著名的地球化学家 В.И. 维尔纳茨基、В.М. 戈尔德施密特、A.E. 费尔斯曼和 A.A. 萨乌科夫等利用光谱手段揭示了分散元素的一些载体矿物和分散元素赋存的主要金属矿床，发现了分散元素的某些区域分布规律，提出了包括分散元素在内的稀有元素地球化学省的概念，这一阶段持续了约 20 年。

第三阶段：始于第二次世界大战之后，主要是 20 世纪 50 年代和 60 年代，由于高灵敏度定量分析方法，提高了分散元素测试数据的准确性，人们开展了在不同成岩作用中分散元素地球化学行为的研究，并开始了分散元素运移的物理化学条件的研究。在第三阶

段，Shaw，D.M.（1952）在地球化学和宇宙地球化学杂志上发表了铟铊的地球化学文章，并于1957年出版的《地球的物理和化学》专著中较全面阐述了铟、铊、镓等元素在岩浆作用和沉积作用过程中迁移富集规律。Воскресенская，Н.Т.（1956，1961，1962）发表了一系列文章，专门讨论花岗岩类及其某些矿床类型中铊的地球化学特征。Герасимовский，В.И.（1959，1962）专门研究了科拉半岛碱性岩中铊、镓及其他元素的地球化学特征。Anderson，J.S.（1953）研究了澳大利亚某些矿物中铟的地球化学特征，Bilefield，L.（1961）和Mookherjee，A.(1962）研究了不同类型岩石和矿物中镉元素的分布特征，Onishi，H.(1956）和Жукова，А.С.(1959，1960，1964）等人研究了矿物岩石中锗的分布特征。在这一阶段，苏联科学院稀有元素矿物、地球化学研究所在分散元素研究方面做了很多工作，如分散元素矿物学、原料基地及其经济价值方面，这对当时的经济发展起了较大作用，也为以后的研究工作打下了基础，但是他们的研究工作所涉及的分散元素数目过少，所揭示的成矿规律具有片面性。Виноградов，А.П.(1944，1956，1959，1962）从事了大量元素（包括分散元素）地球化学的研究工作，他计算出了各类岩浆岩中元素（包括分散元素）平均含量，在元素地球化学理论研究方面做出了杰出贡献。之后，Коржинский Д.С.，Щербина，В.В.等又做了很多工作，他们的这些研究成果为分散元素地球化学的深入研究奠定了基础。应特别指出的是，这一阶段苏联科学家В.В.Иванов（1966）出版了专著《Ga、Ge、Cd、In、Tl等分散元素在热液矿床中的地球化学》，该书主要介绍了这五个分散元素的物理化学性质和地球化学行为，这些分散元素的载体矿物，金属矿床中这些分散元素的平均含量和分布特点，以及它们的区域分布规律和地球化学省。该书还首次计算出了铟、铊、镉、镓、锗五种分散元素在主要类型金属矿床和矿物中的克拉克值，初步解释了这五种分散元素成矿过程中的地质和物理化学条件，并指出了这五种分散元素的找矿标志。同一时期Sindeeva，N.D.（1964）还出版了《硒和碲的矿物学及矿床类型》一书，书中对35种硒矿物和36种碲矿物的显微镜下的特征、化学成分及自然界产出状况等进行了详细描述，对其中的某些矿物还进行了晶体结构分析。该书研究了岩浆矿床、火山岩矿床、热液矿床和外生矿床中的硒和碲矿化，还研究了在内生成岩成矿过程中硒和碲的主要地球化学行为。总之，这一阶段（主要是20世纪50年代和60年代）国际上在分散元素矿物学和矿床学研究方面取得了长足的发展，特别是原苏联科学家做出了杰出贡献，国内也有少数科学家进行了研究，这些成果为以后的研究工作打下了坚实的基础。

第四阶段：第三阶段之后，在很长一段时间内分散元素的研究处于低潮，于20世纪80年代末和90年代又掀起了高潮。80年代以后国外有少数分散元素矿床的零星报道，如美国犹他州的阿佩克斯Ga-Ge矿床，玻利维亚的帕卡哈卡Se矿床，纳米比亚楚梅布Ge矿床等，但对分散元素成矿都没有作系统的总结。这一阶段主要是中国科学家(陈毓川，毛景文，1996；曹志敏，骆耀南，1993，1996；宋成祖，1989，王鸿发，1996；张淑玲，1988）在中国西南地区发现了碲、锗、硒的独立矿床，分散元素的成矿问题成了研究的热点。1990年以中国科学院地球化学研究所涂光炽院士为首的课题组承担的“低温地球化学”国家自然科学重点基金研究项目研究，在我国西南大面积低温成矿域中研究了贵州滥木厂独立铊矿床（陈代演，1989；张忠，1999）和滇西临沧独立锗矿床（张淑玲，1988）；与此同时，中国地质科学院陈毓川院士等和四川省地质矿产局、

成都理工大学科研人员发现了四川石棉县大水沟的独立碲矿床（陈毓川，毛景文，1996；曹志敏，骆耀南，1993，1996），80年代末在中国湖北西南恩施县发现了渔塘坝独立硒矿床（宋成祖，1989；王宏发，1996）。在上述研究基础上，涂光炽院士分析了我国分散元素成矿优越的地质背景，认为我国西南地区大面积低温成矿域中可能存在分散元素矿床的集中区。在这样的学术思想指导下，提出了“分散元素成矿机制”重点基金研究项目，在国家自然科学基金委员会的支持下，对中国的分散元素矿床进行了系统研究。主要研究了分散元素的成矿地质背景、构造环境、岩石特征、矿化与蚀变、元素及同位素特征、元素的赋存状态、成矿流体及生物和有机质对矿床形成的贡献；某些分散元素（锗、碲等）的迁移、富集实验、淋滤实验和分散元素载体矿物的吸附实验；分散元素赋存状态，确定了分散元素的三种存在形式：独立矿物、类质同象和吸附。通过电子探针、拉曼光谱、扫描电镜、透射分析电镜、粉晶照相及矿物显微光度仪等仪器测试手段和有机质分析，研究了分散元素的三种赋存状态；开展了某些分散元素成矿区带及某些大型、超大型有色金属矿床的找矿预测工作；同时还开展了某些分散元素的环境效应研究。涂光炽等全面总结了分散元素的成矿机制和找矿方向，提出了分散元素独立矿床和分散元素超常富集的概念，对分散元素矿床按其工业意义和成矿作用进行了分类，讨论了分散元素成矿专属性和它们在中国西南地区集中出现的有利因素。总结了分散元素在不同矿床中的赋存形式，在分散元素矿物方面有不少新发现。这一阶段由于分析测试和实验手段的进步，再加上中国西南大面积低温成矿域中的分散元素矿集区的存在，特别是分散元素独立矿床的发现，这些优越地质环境和人们的认识水平及思维方式的提高，在分散元素矿床学、矿物学和地球化学，特别是有机质在某些分散元素成矿过程中的作用等方面较前三个阶段有了明显的发展，特别是分散元素独立成矿理论的提出，具有原始创新的意义。这一阶段的研究成果，为分散元素地质地球化学的深入研究和分散元素矿产资源的寻找及开发提供了更坚实的理论基础和找矿方向。

第二节　分散元素的用途、生产途径、资源概况和价格

一、分散元素的用途

分散元素在国民经济建设的各领域中有着广泛的用途，特别在高科技领域中，如镉用来制作通讯电子器械上用的高性能电池，随着无绳电话的普及，对电池的需求量越来越多；高性能计算机的生产量日渐增长，所需的集成电路无镓不可；超导材料发展很快，对铊的需求量也越来越大；光纤和半导体材料必须有锗作材料；特种玻璃工业和医用上需大量的硒；钢铁工业和橡胶工业和代替氟利昂制冷设备上需要碲，如此等等表明，分散元素在电子、冶金、仪表、化工、医药等行业的发展中是不可替代的原材料。八种分散元素的主要用途简述如下。

镓：主要用在国防科学和高性能计算机的集成电路上，在美国用在这方面的镓占它总用量的51%。由于镓的氮化物可发出蓝色和紫色光，因此，它的另一用途是制作光电二极管（LED S)、激光二极管、光电探测器和太阳能电池等的必要原材料，美国在这方面的用量占它总用量的44%，日本在这方面消耗的高纯镓每年有100多吨；砷化镓是无绳通讯

器材的重要原材料；镓在激光照排印刷和光学仪器等方面也有很重要的用途。全球在镓方面消耗的资金，由 1997 年的 1.9 亿美元到 2000 年增加到 9.5 亿美元。每年平均增长率为 38%。

锗：一直作为半导体的材料，但近年来它在高新技术领域的应用范围越来越广，全球高技术领域中锗用量的分配比例大致如下：纤维光学方面占 44%；聚合催化剂占 22%；红外光学方面占 11%；电子光电及太阳能电池方面占 17%；其他如荧光、冶金和化学疗法等占 6%。在某些高频率和高耗能的电子应用器件上锗是比较安全可靠的，是其他材料很难替代的。

硒：硒在国民经济的很多领域中有着广泛的用途，主要应用方面有：①玻璃工业，用来制作褪色玻璃和钠钙硅玻璃，建筑上用的硒平板玻璃可以降低太阳辐射的能量；②管道用材料，如输水方面，过去一直用有铅的管道材料，这种材料含铅超过 7%对饮水带来污染，为此现在都用有硒的黄铜材料代替铅的管道材料；③化工材料添加剂，镉硫硒化物的红色颜料稳定性能好，广泛应用于陶瓷、橡胶和涂料方面；④冶金方面，硒加入铅、铜和合金钢中可提高机械的切削性能；⑤电子仪器方面，感光接收器上需要高纯硒，主要是用来制作复印机、打印机的磁鼓（硒鼓）；⑥饲料和食用硒，长期观察表明，食用硒无副作用，硒是预防癌症的有效物质，硒是配药的重要物质，但每人每天食用 200～400μg 硒对人体足够了，不能食用过量。

镉：镉主要用作电池制作方面，美国将 69%（西方国家 60%）的镉用来制作电池。这些电池的 75%用于电话和无绳通讯电子器件上，25%用作应急照明能源上，如医院手术室应急灯和电话交换应急能源。由于镉的环境影响原因，部分 Ni-Cd 电池正被锂电池代替，锂电池已占据了日本市场的 30%。尽管如此，Ni-Cd 电池需求量还在扩大，各国都加大了对镉电池监管和回收力度。在美国其余 31%的镉用途分配如下：颜料占 13%，涂料和镀料占 8%，塑料添加剂占 7%，有色金属合金占 2%，其他用途占 1%。

铟：高纯度的铟、铟合金及其复合物主要用于液晶显示器（LCD S）上，其他用于衣料制作（美国在这方面用量最多，占总用量的 50%），焊接与合金，用于红外探测器上的半导体复合材料，在高性能晶体管和高效光电装置上也需要铟。

碲：工业上所需要的主要是商业级碲和碲的二氧化物。铁和钢中加入碲可增强其延展性能；光电仪器上的半导体材料，也可将碲加入到以硒为本底的感光接受器的合金中，可以增强光的传导速度；它也可作为橡胶的添加剂。目前美国碲的用量大致分配比例：钢铁工业的用量占 50%，催化剂和化学制品占 25%，非铁合金添加剂占 10%，感光器和热电装置占 8%，其他用途占 7%。

铼：铼的主要产品包括高铼酸铵、高铼酸和铼的金属粉末。铼的主要用途是作为石油的改进催化剂，用铼生产高辛烷，高辛烷用于无铅汽油的生产；另一项用途是用于发动机的高温组件。这两项用途分别占需求总量的 20%和 60%。铼的其他用途还包括：在超级合金生产中，加入铼可提高镍基合金在高温下（>10000℃）的强度。铼还用于热电偶、温度控制器件、加热元件、离子化剂、质谱计、电子管和电子靶、电子接头、金属电镀涂层、真空管、坩埚、电磁铁和半导体材料的生产。这些方面的总消耗量大约占 20%。美国近年来，每年消耗大约 30t 的铼。

铊：铊主要用于制作以铊为本底的超导材料，在这方面美国的用量最大；铊在心血

管成像探测冠心病方面有重要应用前景；铊还应用于电子、合金、玻璃制造和制药方面。因为铊金属和铊的混合物（及化合物）是剧毒物质，必须严格控制，方能避免对人体和环境造成威胁。铊的主要生产国都制定了铊污染的防治标准，特别要加强水体的检测力度。

二、目前分散元素的主要生产途径

镓：大部分镓的生产主要是铝土矿加工过程中的副产品，其次是从炼锌的残渣中回收。很多铝土矿含镓达 50×10^{-6}，世界铝土矿中的镓资源估算有 100 万 t。锌矿和其他有色金属矿中镓储量也较可观。目前哈萨克斯坦和俄罗斯是镓的最大生产国，其次是中国、匈牙利、日本和斯洛伐克。法国是精炼镓的最大生产国，其次是德国和日本，其原料供给者主要是澳大利亚。还有很少部分镓从废弃物和其他混合物的杂质中回收。

锗：锗主要伴生在锌矿石中，全世界有 46 个国家都在开采伴生锗的锌矿床，其中 34 个国家可以从中提炼锗，真正能精炼锗的只有 9 个国家。美国有三个大的精炼锗生产厂家，分布在纽约州、俄克拉何马州和宾夕法尼亚州，还有两个生产线分别在田纳西州和阿拉斯加州。煤中含锗也较高，但从燃煤烟尘中提炼锗的工艺还不完全成熟。很多电子和光学产品都有锗原料，从这些产品的废弃物中回收锗也是炼锗途径之一，全世界大约有 25％的锗从废弃物中回收。

硒：硒主要是电解精炼铜时从阳极泥中回收，美国有两个精炼铜厂都在得克萨斯州。下面所列硒储量只是从铜矿中计算的，但在其他金属矿、煤和黑色岩系中也含有大量硒，煤中含硒普遍约为 1.5×10^{-6}，这种硒大约是铜矿中硒储量的 80 倍，这些矿产中的硒在未来一段时间内有望被开发出来。从废料中回收硒也是途径之一，1998 年美国大约有 45t 硒是从废料中回收的。

镉：主要从冶炼硫化物锌矿石提取，其次是从废弃的镍-镉电池中回收，还有少量从合金冶炼电弧炉的烟尘中回收。日本是镉用量最大的消费者和精制镉金属的最大进口者。世界镉资源量大约 6×10^{6}t，主要来自含镉 0.3％的锌矿资源。美国中部有含锌的煤，其他国家石炭纪煤中也含有大量镉的伴生资源，目前这些资源还无法利用。

铟：大量铟是从铜、铅锌和锡石硫化物矿石综合回收，目前从闪锌矿等硫化物矿石中提取的最多。锌矿石一般含铟在 1×10^{-6}～100×10^{-6}范围，从中提取铟耗资较高。锡矿石中伴生的铟加工处理又有一定难度，因此从含铟的废弃金属提取铟也是重要途径之一。从节省资金角度，美国自己很少直接从矿石中提炼铟，绝大多数铟靠进口，1994～1997 年来自加拿大的铟占 47％，俄罗斯的占 15％，中国的占 11％，法国的占 8％，其他国家的占 19％。

碲：工业上需要的商业级碲和碲的二氧化物基本上从炼铜的阳极泥中提取，少部分从炼铅厂的撇去的浮沫中提取。自中国四川发现世界上独一无二的独立碲矿床以来，对碲矿石的冶炼问题已提到日程，其提取工艺有望解决。

铼：主要从斑岩型铜（钼）矿和铂族元素矿床的矿石中提取，1929 年首次从辉钼矿中得到第一克铼，铼的工业生产由 Frei 在 1930 年首次实现。铼常常在钼的硫化物——辉钼矿中呈类质同象出现，辉钼矿是迄今最重要的铼的载体矿物，因此含辉钼矿的矿石是提取铼的重要原料。少量的铼也从含钼铼和钨铼的废料中回收。

铊：目前主要从铜和铅锌矿石冶炼过程的烟尘和残渣中提取。因为铊是剧毒物质，直

到近十几年来，美国才有较成熟的含铊矿石的开采技术和冶炼技术。至于铊的独立矿床，如砷铊矿、汞铊矿等，成熟的铊冶炼工艺还有待开发。

三、目前世界分散元素的储量和产量

根据美国地质调查所（U.S.Geological Survey，Mineral Commodity Summaries）1999 年和 2002 年统计资料，世界分散元素的储量和产量列于表 2-1 中。

表 2-1 世界分散元素的储量和产量

元素	储量/万 t		世界产量/t					
	工业储量	储量基础	1997 年	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年	2002 年
Ga	100	>100	不详	约 60	约 75	110	110	81
Ge	不详	不详	63	56	58	71	68	68
Se	7.0	13.0	1640	1450	1260	1410	1580	1460
Cd	60	120	20000	19600	19900	19700	18700	18700
In	38	65	230	240	240	335	345	335
Te	2	3.8	89	115	110	125	141	130
Re	0.25	1.1	35.6	44.4	45.1	28.4	26	23
Tl	38	65	15	15	15	15	15	15

表 2-1 的数字是根据目前能够开发的矿床估算出来的，不包括当前暂不能冶炼的矿床类型，如煤和黑色岩系中的硒，尽管它的储藏量是铜矿的 80 倍；独立碲矿床和部分碲金矿床中的碲，独立碲矿床是近年来中国发现的，其储量数字国外并未掌握。近十几年来金矿勘查发展很快，对碲金类型的金矿，人们着眼点是金，往往忽略其中碲的评价，这种类型矿床中的碲很难弄清楚；再如独立铊矿床，也是近年来中国发现的，因未经详细工业勘探，不可能有准确工业储量数目。

每种分散元素的主要生产国列于表 2-2。

表 2-2 世界分散元素的主要生产国

元素	主要生产国家
Ga	法国、哈萨克斯坦、俄罗斯、中国、加拿大
Ge	俄罗斯、比利时、英国、中国等 46 个国家
Se	比利时、日本、加拿大、德国、智利、菲律宾、芬兰、瑞典、赞比亚
Cd	美国、中国、日本、加拿大、澳大利亚、比利时、墨西哥、哈萨克斯坦、俄罗斯
In	加拿大、俄罗斯、中国、法国、日本、比利时、意大利
Te	加拿大、秘鲁、日本、墨西哥、英国、菲律宾
Re	美国、智利、德国、亚美尼亚、哈萨克斯坦、俄罗斯、荷兰
Tl	墨西哥、比利时、加拿大、德国等

四、近几年来各种分散元素的价格情况

根据美国地质调查所1999年和2002年提供的资料，各种分散元素的近几年的价格列于表2-3中。

表2-3　各种分散元素的价格

元　素	价　　格/（美元/kg）						
	1997年	1998年	1999年	2000年	2001年	2002年	备注
Ga	425	595	640	640	640	550	镓金属
Ge	1570	1700	1400	1250	980	850	高纯锗
	950	1100	900	800	575	500	二氧化物（电子级）
Se	6.48	5.51	5.62	8.42	8.48	8.55	99.5%纯度
Cd	1.12	0.66	0.55	0.35	0.33	0.66	镉金属
In	309	296	303	188	120	130	99.97%纯度
Te	41.84	39.68	30.86	30.86	33.06	37.48	99.7%纯度
Re	900	1100	1100	1010	910	1060	99.99%铼粉
	300	400	750	510	790	840	高铼酸铵
Tl	1280	1280	1295	1295	1295	1250	金属铊

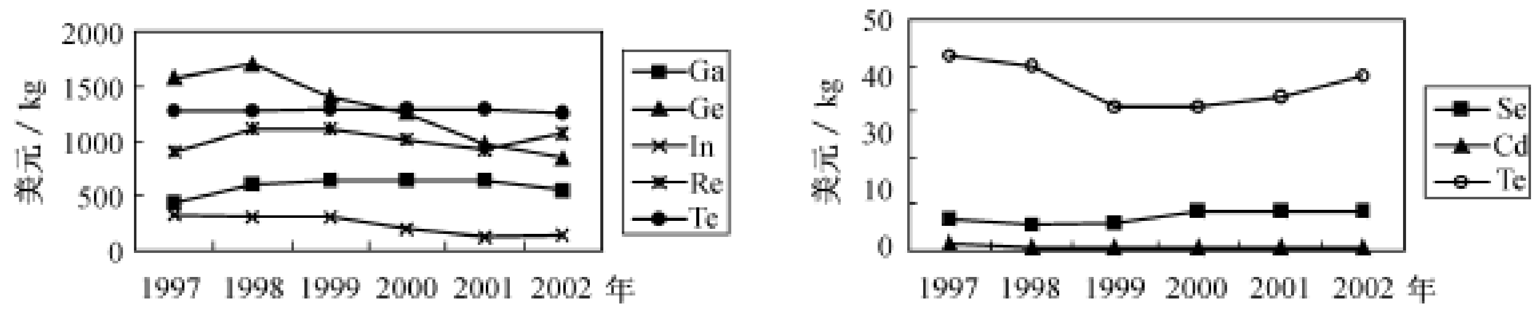


图2-1　分散元素的价格走势

根据表2-1、表2-3和图2-1分散元素的产量和价格近六年的变化趋势，镉和铊变化不大，镓、锗、硒、铟、碲等五种元素的产量有增加的趋势，铼、镓、硒、碲的价格也有增加的趋势，说明近几年来无铅石油、计算机、特种玻璃、管道用材、印刷业和特种钢材等的市场需求量与日俱增，这些分散元素出现供不应求的局面。中国的这些矿种又有自己的特色，发现了一些独立矿床，特别是中国的铝土矿资源丰富，铝土矿中镓含量普遍较高，只要加强冶炼回收能力，中国的分散元素在国际市场上会大有作为。

第三节　分散元素测试方法

由于分散元素在地壳中的丰度低（多为 $n\times10^{-9}$），相应岩石中的其含量很低（一般也为10^{-9}级），再加上分散元素独立矿物又十分细小，测试难度大大增加。研究中准确测定分散元素的含量是研究工作的关键所在。只有可靠的测试数据，方能讨论成矿机制问题。为此，分析测试技术人员通过多种方法试验、比较，对各种元素选择出各自最佳的测试手段。分散元素的分析方法有多种，如重量法、滴定法、比色法、伏安法（阴极、阳

极)、催化极谱法、ICP-MS（等离子质谱）法，中子活化法（NAA)、原子吸收光谱法、分光光度法、荧光光度法等。经过多次试验、比较，对不同分散元素选择的最佳分析方法列于表 2-4。

表 2-4　分散元素分析方法的选择

方　　法	仪器型号	检出限/（$\mu g \cdot g^{-1}$）	标　　样	测试元素
荧光光度法	RF540（日）	0.01	Se：GSD1-2（沉积岩），GSS-1-8（土壤），GSR1-6（岩石） Te：GSD-3，GSD-5	低浓度 Se、Te
分光光度法	UV3000（日）	1.0	同上	高浓度 Se
原子吸收光谱法	PE603（美国） PE5100（美国）	Cd 火焰：0.25 石墨炉：0.005 Se：0.01 Tl：火焰　2.0 石墨炉：0.05	GSD1-2， GSS-1-8， GSR1-6	Cd、Tl、Se
等离子质谱法 （ICP-MS）	Finnigan - MAT Element 1995	Cd：0.01 Tl：0.005 Ge：0.02 Se：0.2 Te：0.05 In：0.005 Ga：0.026 Re：0.001	GXR-1 GXR-2 GXR-3	效果最好的：Cd、Ge、Tl 分析可用：Se、Te、In、Ga、Re

采用 ICP-MS 方法对 Cd、Ge 和 Tl 的分析效果最理想，所测样品的相对误差小，精度高。FME 型 ICP-MS 对美国 USGS 标样测定结果如表 2-5 所示。

表 2-5　ICP-MS 分析 Cd、Tl（10^{-9}）的质量评估

标样	元素种类	测试值（X_1）	标样推荐值（X_2）	相对误差（ΔX）/%
GXR-1	Cd	3.3	3.3	0.00
GXR-2	Se	18.2	16.6	9.64
GXR-3	Tl	3.2	3.6	11.11
GXR-4	Ge	116.5	110	5.91

注：GXR-1，GXR-3 为美国 USGS 的标样；相对误差 $\Delta X = (X_2 - X_1) / X_2 \times 100\%$。

硒的测试难度比其他分散元素更大，先后采用 ICP-MS、荧光光度法和分光光度法进行实验，三种方法的测定结果相差不大。鄂西南渔塘坝硒矿床的样品采用 ICP-MS 分析，在进行 ICP-MS 测定前，样品采用 HNO_3，HNO_3-H_2O_2 和 HNO_3-HF 三种溶样法分别进行对比测定（表 2-6)，确定最佳前处理方案。我们发现 HNO_3-H_2O_2 溶样的效果最佳，但在测定前必须先加入 3%的硼酸来消除 HF 对 Se 测定的影响，干扰了样品中 B 的测定。因此，最终采用 HNO_3 和 HNO_3-HF 溶样法。从实验样品的测试结果看，其精密度较高。

表 2-6　渔塘坝硒矿床中样品的不同溶样方法的 ICP-MS 测量结果比较

(单位：10^{-6})

溶样方法	Sh-21	Sh-46	Sh-57
HNO_3	81.23	72.26	188.8
HNO_3-HF	73.63	72.15	164.7

硒的测试除用 ICP-MS 方法外，用荧光光度法和分光光度法也是很好的选择。一般对 Se 浓度高的样品用分光光度法测定，浓度低者用荧光光度法。因样品中 Se 含量较低，拉尔玛 Se-Au 矿床的 Se 采用荧光光度法测定。

第四节　中国分散元素矿床

对分散元素矿床，《中国大百科全书·地质卷》(1993) 这样描述:“分散元素不形成独立矿床，它们以伴生元素方式存于其他元素的矿床内”。因而，长期以来，国内外未见有分散元素独立矿床的报道。近几年来，在我国西南地区相继发现了锗、铊、硒和碲的独立矿床，这是矿床学上的重大突破。分散元素独立矿床的发现说明分散元素不但具有分散的一面，而且在一定地质条件下，也能聚集形成独立矿床甚至还能达到大型—超大型规模 (涂光炽，1994；胡瑞忠，1997)。过去人们受传统思维方式和测试手段不完善的影响，对分散元素独立矿床的研究没有给予足够的重视，对这些元素活化、迁移和富集过程所表现出的一系列地球化学行为认识十分欠缺。为此我们发表分散元素独立矿床的有关初步研究结果，以引起地学界给予更大关注。

一、分散元素的超常富集

分散元素以其在岩石中极为分散为特征，因此被人们称为“分散”元素。它们在地壳中的丰度很低，所形成的独立矿物种类较少，数量不多，粒度细小，而且产地稀少，主要呈分散状态分布于其他元素组成的矿物中，因而一些学者认为它们不可能形成独立矿床。随着研究程度的深化，测试技术的进步，认识水平的提高，在分散元素成矿方面出现了飞跃。找矿实践证明，分散元素不再“分散”，出现了超常富集，特别是我国西南地区，近些年来相继发现了锗、铊、硒和碲的独立矿床和矿体，而且都达到了较大的规模，个别已达超大型规模 (胡瑞忠，1997；Zhuang Hanping，1998)，这是矿床学的又一重要进展。

在国家自然科学基金重点项目支持下，我们选择了镉、铊、锗、硒、碲、铟六个分散元素进行了研究。对 11 个典型分散元素矿床进行了解剖，系统测试了各类矿床的分散元素含量，通过分散元素在矿石中的含量与地壳丰度的比较，求得其富集系数列于表 2-7。

从表 2-7 的六种分散元素的富集系数看，均达到了超常规的富集程度，矿石中分散元素的富集程度一般都达到地壳丰度的几千倍到上万倍，富集程度最高的碲矿床，其富集程度为地壳丰度的 10^6 倍 (刘铁庚，2000；叶霖，1997；胡瑞忠，2000；姚林波，2000；赵振华，2000；曹志敏，1995；高振敏，1999；Zhang Qian，1998)。和其他金属和贵金属元素富集成矿相比，如：铜(地壳丰度55×10^{-6})只要富集二个数量级，金(地壳丰度

表 2-7　几个分散元素矿床中的分散元素富集系数

矿床名称	分散元素品位/ 10^{-6}	富集系数	地壳丰度*/ 10^{-6}
滥木厂汞铊矿床	2000～2800	4445～6223	0.45
南华砷铊矿床	1500～1900	3334～4223	0.45
牛角塘镉锌矿床	平均：5366（1527～9860），最高：13400	26500	0.2
都龙镉锡锌矿床	645.5	3228	0.2
临沧锗矿床	平均 779，最高 1400	平均：519，最高 933	1.5
渔塘坝硒矿床	1258～5037	25160～100740	0.05
拉尔玛硒金矿床	矿石平均品位 85.8	1716	0.05
大水沟碲矿床	碳酸岩型矿石 8500 黄铁矿型矿石 1500	8.5×10^6 1.5×10^6	0.001 沉积岩 0.01
河北东坪碲金矿床	平均 6.71，最高 71	平均：6710，最高：71000	0.001
桂大厂 100 号矿体	平均：437（173～720）	平均：4370	0.1
内蒙古孟恩陶勒盖富铟多金属矿床	矿体中段：146，硒段：60，东段：85	中段：1460，西段：600，东段：850	0.1

* 地壳丰度引自刘英俊等编著《元素地球化学》，1984，科学出版社。

0.004×10^{-6}）富集 3 个数量级，银（地壳丰度 0.07×10^{-6}）富集 3 个数量级，铂族元素（地壳丰度 0.001×10^{-6}～0.013×10^{-6}）需富集 2～3 个数量级，即可成矿，分散元素的富集能力一般多达 3～4 个数量级以上，说明了它们在特殊地质和地球化学条件下经过更复杂的地质过程，达到了超常富集程度，才能使分散元素成矿。

二、分散元素矿床

（一）中国分散元素矿床概述

分散元素矿床可分为独立矿床和伴生矿床两大类。①独立矿床：Ge、Se、Te、Tl 等元素在特定的地质条件下可形成独立矿床，除此之外，它们还常以伴生矿床的形式出现，如 Ge 和 Cd 伴生于 Pb、Zn 矿床中；Se、Te 常伴生于铜矿床和金矿床中；Tl 经常出现于低温 As、Hg、Sb 矿床和卡林型金矿中。②伴生矿床：因为 Ga、Cd、In、Re 等元素形成独立矿物的几率比 Ge、Se、Te、Tl 低得多，因此它们很难形成独立矿床，这些元素基本上都以伴生矿床形式产出。如 Ga 常伴生于铝土矿中，In 多出现在锡石硫化物矿床中，Re 多产于斑岩型 Mo（Cu）矿床和黑色岩系中。

分散元素矿床大都集中分布在古陆边缘，如扬子地块西南、西北缘和南缘的南岭中段，华北地块北缘等。分散元素还可形成集中区，中国西南地区（包括扬子地块西南缘和西北缘）为典型的分散元素矿集区。由于这一地域的基底为元古宇，易产出大面积的低温（<200℃）矿床，若干分散元素常在低温热液体系成矿。这一区域又具有古生代和中生代的巨厚沉积，很多分散元素矿床多产于这些地层，并严格受层位控制；这一区域还具有广泛发育的黑色岩系（含炭细碎屑岩系），晚震旦世、早寒武世、晚泥盆世及二叠纪黑色岩系在西南广布，有利于 Se、Ge 的成矿；扬子克拉通西缘存在多时代活动的深大断裂，有利于某些深源分散元素富集成矿，如四川石棉县大水沟碲矿床。上述这些地质背景为某些

分散元素富集成矿提供了物源和其他条件。在这一区域有较多分散元素独立矿床的出现，与该区域大面积产出的卡林型金矿及密西西比河谷型（MVT）铅锌矿床和其他低温金属、非金属矿床组成一个整体，形成了中国西南地区大面积低温成矿域。因此中国西南地区是研究低温地球化学和低温成矿作用的理想区域。在这一区域分散元素独立矿床这么集中，国内外均属罕见。研究这一区域分散元素的成矿机制，无论是从矿床角度，还是成矿的背景方面讨论低温成矿作用都有很重要的意义。

四川大水沟碲矿床和广西大厂、云南个旧含铟的锡多金属矿床等虽不属于低温矿床，但它们产于中国西南地区也有其特殊意义。

本书主要研究的六种分散元素（Ge、Se、Cd、In、Te、Tl）有关矿床地理位置如表2-8所示。

表2-8　几个分散元素矿床的地理位置

矿床名称	主要共生成矿元素	地理位置
(1) 锗矿①临沧锗矿床	第三系褐煤和铀	滇西临沧县
(2) 硒矿②渔塘坝硒矿床	无其他共生矿种	鄂西南恩施县
③拉尔玛硒金矿床	Au，Hg，Ba	西秦岭川甘交界处
(3) 镉矿④牛角塘镉锌矿床	Zn、Ge、Pb、Ag	贵州省都匀市
⑤都龙镉锡锌矿床	Zn、Sn 多金属	滇东南马关县
(4) 铟矿⑥广西大厂铟锡多金属矿床	Sn、Zn、Pb、Sb、Ag 等	广西南丹
⑦内蒙古孟恩陶勒盖富铟多金属矿床	Cu、Pb、Zn、Ag、Ga、Sn	内蒙古科右中旗
(5) 碲矿⑧大水沟碲矿床	Bi、Au、Ag、Cu、Zn	四川省石棉县
⑨河北东坪碲金矿床	Au	河北省崇礼县
(6) 铊矿⑩南华砷铊矿床	As	云南省南华县
1 滥木厂汞铊矿床	Hg	贵州省兴仁县

表2-9　几个分散元素矿床规模

矿床名称	矿床规模	矿床规模划分标准/ t		
		大型	中型	小型
(1) 锗矿①临沧锗矿床	超大型	＞200	50～200	＜50
(2) 硒矿②渔塘坝硒矿床	小型	＞500	100～500	＜100
③拉尔玛硒金矿床	中型			
(3) 镉矿④牛角塘镉锌矿床	大型	＞3000	500～3000	＜500
⑤都龙镉锡锌矿床	大型			
(4) 铟矿⑥广西大厂铟锡多金属矿床	超大型			
⑦内蒙古孟恩陶勒盖富铟多金属矿床	中型			
(5) 碲矿⑧大水沟碲矿床	中型	＞500	100～500	＜100
⑨河北东坪碲金矿床	小型			
(6) 铊矿⑩南华砷铊矿床	中型	＞500	100～500	＜100
1 滥木厂汞铊矿床	大型			

表 2-8 中临沧锗矿床、渔塘坝硒矿床、大水沟碲矿床、滥木厂铊矿床为分散元素独立矿床，拉尔玛硒金矿床中有独立硒矿体，其余六个均为伴生矿床。这些矿床的分散元素品位均很高（见表 2-7），且矿床规模也较大（表 2-9）。

（二）两种类型分散元素矿床

1. 分散元素独立矿床

虽然《中国大百科全书·地质卷》（1993）认为分散元素不形成独立矿床，但中国西南地区锗、硒、碲、铊的独立矿床是客观存在的，本书作者认为："分散元素独立矿床是指它们的富集程度很高，经常以分散元素的独立矿物或富含分散元素载体物（类质同象矿物或吸附体）的出现为矿化特征；矿床规模较大，随着开采和冶炼技术的提高，以及市场需求的变化，分散元素可以不再是副产品，不再是开采其他矿产资源而回收的伴生元素，而是分散元素本身的经济价值高于或等于并存的其他矿种，将这样的矿床称为分散元素独立矿床"（涂光炽，1994；高振敏，1999）。按这样条件，临沧锗矿床、渔塘坝硒矿床、大水沟碲矿床、滥木厂铊矿床应为独立矿床。河北省东坪碱性杂岩中的碲金矿床，其中碲和金储量基本相当，若碲的冶炼技术过关，可直接提取碲，碲的价值还高于金，到那时该矿床也可称为独立碲矿床。南华砷铊矿床目前只生产砷，其实铊的经济价值不低于砷，这个矿床也可视为铊的独立矿床。

为什么 Ge、Se、Te、Tl 等元素能够形成独立矿床呢？主要有两种因素促成了它们独立成矿：①和这些元素的地球化学行为有关，Se、Te、Tl 三种元素虽然也常分散于其他矿物中，但它们较其他五种分散元素容易聚积形成独立矿物，迄今为止从发现的各分散元素的独立矿物数目看，Re 2，Ga 3，In 10，Cd 13，Ge 21，Tl 44，Se 104，Te 142 种矿物，八种分散元素中，Te、Se、Tl 三种元素的独立矿物最多，独立矿物出现得越多，表明它们富集能力越强，形成独立矿床的潜在能力越大；②独立锗和硒矿床主要与有机质吸附有密切关系，本书研究的锗矿床是产在第三系褐煤中，硒矿床是产于黑色岩系中，它们主要是以有机结合态和吸附态存在。一般有这样的规律，成熟度低的煤含锗量高，反之则低。锗元素本身形成独立矿物的数目仅次于 Te、Se、Tl 三个元素，表明在某些多金属矿床中，它有可能形成锗的独立矿体。多数情况下，因为锗与锌的地球化学性质相近，它更多是以类质同象方式进入闪锌矿晶格。总之，分散元素形成独立矿床的条件很苛刻，往往不是一次成矿作用形成的，而是经过多期次成矿过程，方能形成独立矿床。

本书所研究的 Ge、Se、Tl 等几个分散元素低温独立矿床的地质特点如表 2-10 所示。

从表 2-10 可看出，这些低温独立矿床有如下一些地质特征：

(1) 所研究的分散元素独立矿床的赋矿岩系都是古生代及其以后的地层，在更古老的岩系（元古宙以前的变质岩系）目前还未发现分散元素独立矿床。矿床多数集中在寒武纪、晚古生代和中生代地层中。

(2) 矿床中的矿体在赋矿层位中多为层状、似层状、透镜状，与地层产状基本一致；成矿多与地层走向一致的断裂构造有关，特别是层间破碎控制着矿体，属层控性矿床。

(3) 在矿床成因上多为沉积改造或热水沉积作用成矿。

(4) 成矿温度一般在 250℃以下，属中低温成矿。

(5) 成矿时代多为燕山晚期—喜马拉雅期，它们是燕山晚期—喜马拉雅期大规模成矿作用的产物。

表 2-10　几个低温成因分散元素独立矿床主要地质特征

矿床名称	赋矿地层	矿体形态	成矿温度	成因类型	成矿时代
贵州滥木厂汞铊矿床	上二叠统龙潭组（P_2l）泥质碳酸盐岩和下三叠统夜郎组（T_1y）页岩、灰岩夹泥岩	似层状 透镜状	与红铊矿和辰砂共生的重晶石均一温度为 107～194℃，平均为 159℃	层控型沉积改造矿床	燕山期
云南南华砷铊矿床	上侏罗统（J_3^1c）雄黄厂段陆相沉积灰黑色细层纹状炭质泥质白云岩、炭质泥质灰岩和白云质泥岩	似层状、透镜状和细脉状，15 个矿化小层	100～200℃	低温沉积改造矿床	燕山晚期
云南临沧锗矿床	新第三系第一岩性段（N_1b）为含褐煤段，主要是煤、碎屑岩和硅质岩及薄层泥灰岩互层	呈层状，与地层一致，煤层即为锗矿层	硅质岩石英包裹体均一温度为 85～88℃，N_1b^2 褐煤镜质体反射率计算温度为 73℃	热水沉积成矿	喜马拉雅期（第三纪）
鄂西南渔塘坝硒矿床	下二叠统茅口组（P_1m）含炭质硅质页岩	透镜状、扁豆状，矿体厚 1～4.6m	镜质体反射率温度 120～240℃	层控型沉积改造矿床	
川甘交界拉尔玛硒金矿	寒武系太阳顶群（ tg）炭质硅岩和板岩及粉砂质板岩相变过渡部位	似层状、透镜状、扁豆状，产状与围岩产状大体一致，受层间构造破碎带控制	矿石中石英、重晶石包裹体均一温度为 158～242℃，属中低温	热水沉积后期改造矿床	硅质岩型矿石 U-Pb 同位素年龄为 117.1～57.1Ma；矿石中石英 ^{40}Ar-^{39}Ar年龄为 49.5Ma；异常铅混合模式年龄为 79Ma。成矿为燕山晚期—喜马拉雅期

资料来源：张忠，1998，1999；庄汉平，1998；戚华文，2002；姚林波，2002；高振敏，1999；温汉捷，1999；陈代演，1998。

碲也能形成独立矿床，但不是低温矿床，而是中高温条件下成矿的。四川大水沟独立碲矿床是因为扬子克拉通西缘存在多时代活动的深大断裂，有利于某些深源分散元素的成矿。

2. 分散元素伴生矿床

分散元素以伴生元素产出的机会很多，绝大多数分散元素富集在一定类型的矿床中，如镓主要富集在铝土矿中，在一些低温铅锌矿中也有富集；锗主要在低温铅锌矿和成熟度低的煤矿中；硒除富集于黑色岩系外，在某些金矿中也会出现硒的富集体；镉主要在铅锌矿中；铟经常出现在锡石硫化物矿床和富锡的铅锌矿床中；碲与铋矿和金矿常共生在一起；铼主要产在斑岩型铜（钼）矿床中；铊除了独立矿床外，它常与低温砷-汞-锑-金矿在

一起或产于这些矿床的成矿带上。在寻找和开发上述类型矿床时，注意查定相应分散元素的含量情况，以便使相应伴生的分散元素得以综合回收利用。分散元素在伴生矿床中，主要与相应类型矿床的造矿矿物有关，造矿矿物往往成为分散元素的载体矿物。如铟元素80%都富集在闪锌矿中，90%以上的铼富集在辉钼矿中，镉、镓、锗多存在于闪锌矿中，铝土矿中的镓存在于一水铝石中，三水铝石中镓的含量很低。这种赋存状态表明，在开发有用金属矿物时，很容易将分散元素资源回收。

很多分散元素伴生矿床都达到了大型甚至超大型规模，如广西大厂锡锑多金属矿床，不但锡锑为超大型，其中的铟也达超大型规模（约6000t）；云南个旧锡多金属矿的锡是超大型，该矿的铟也达超大型（2000t以上），云南都龙锡锌多金属矿的锌、镉、铟等都达到了超大型规模（大于3500t）。贵州牛角塘铅锌矿中的镉，云南兰坪金顶铅锌矿的镉和铊都达到了大型甚至大型以上的规模；云南会泽铅锌矿的锗储量至少为大型以上，近年来每年都能生产10t以上的锗。

Re、Ga、In、Cd等四种分散元素在自然界形成的独立矿物很少，它们多以类质同象存在于其他造矿矿物中，因此，它们不能形成独立矿床，以伴生矿床形式产出。

（三）分散元素赋存状态及分散元素矿物

1. 赋存状态

从本书所研究的矿床看，分散元素赋存状态分为独立矿物、类质同象和有机结合态及吸附三大类。基本上以独立矿物出现的是碲和铊矿床，如滥木厂及南华铊矿床，大水沟碲矿床和东坪含碲金矿床；以类质同象形式存在的是镉矿床，都龙多金属矿床中未发现镉独立矿物，牛角塘镉锌矿床中95%的镉以类质同象形式存在于闪锌矿、黄铁矿、白云石和方铅矿中，闪锌矿中的镉含量为6000×10^{-6}～17860×10^{-6}（刘铁庚，2000），矿石中的硫镉矿是很微量的，氧化带中的菱镉矿和方镉矿也很稀少（叶霖，1999）。铟主要产于锡石硫化物矿床中，铟主要以类质同象形式存在于闪锌矿中，锡石、磁黄铁矿和黄铁矿中含有很少量的铟；完全以有机质和粘土矿物吸附的是锗，在临沧锗矿床中未发现锗的独立矿物，锗完全以有机结合态和吸附形式存在于煤岩中（庄汉平，1998）；三种形式兼有的是硒矿床，研究中，硒的独立矿物和类质同象的硒不好区分，将它们放在一起计算其分配率，如拉尔玛硒金矿床中独立矿物与类质同象的硒约占硒总量的25%，有机结合态和吸附的硒约占75%（温汉捷，1999）。渔塘坝硒矿床以有机结合态和吸附形式存在的硒，初步计算约占64%（姚林波，2000）。弄清分散元素的赋存状态对讨论矿床成因和工业开发利用都有重要参考价值。六种分散元素在所研究的矿床中的赋存状态列于表2-11。

2. 分散元素矿物的新发现

因分散元素独立矿物的颗粒非常细小，采用常规手段往往不能奏效。在分散元素独立矿物研究中，多采用电子探针、扫描电镜、透射分析电镜、显微拉曼探针等先进仪器设备进行分析，有些独立矿物做了X射线粉晶分析。通过大量工作后，有些分散元素矿物在我国首次找到，同时还发现了一些新矿物。现分述如下。

表 2-11　所研究矿床的分散元素赋存状态

赋存类型	元素	矿床名称	存在形式
以独立矿物为主	Tl	贵州 滥木厂汞铊矿床	红铊矿 $TlAsS_2$，斜硫砷铊汞矿 $TlHgAsS_3$，硫铁铊矿 $TlFeS_2$
		云南 南华砷铊矿床	辉铁铊矿 $TlFe_2S_3$，硫砷铊铅矿 $PbTlAs_5S_9$，硫砷铊矿 $(Tl,Pb)_3AsS_3$，铊黄铁矿 $(Fe,Tl)(S,As)_2$
	Te	四川 大水沟碲矿床	辉碲铋矿 Bi_2Te_2S，楚碲铋矿 BiTe，硫碲铋矿 Bi_4TeS_2，碲铋矿 Bi_2Te_3、六方碲银矿、碲金矿、软碲铜矿、自然碲，碲华、铋华类矿物；黄铁矿和黄铜矿中有少量碲
		河北 东坪碲金矿床	碲金矿 $AuTe_2$，碲金银矿 $AuAg_3Te_2$，碲铅矿 PbTe，辉碲铅矿 $TePb_3S_2$，自然碲 Te，东坪石 $AuTeO_3$，碲酸铅矿 $Au(PbO)_3[TeO_4]_2$，斜方碲金矿 $AuTe_2$，碲银矿 Ag_2Te，六方碲银矿 $Ag_{5-x}Te_3$，碲锌石（新矿物）：$Zn_2Te_3O_8$
以类质同象为主	Cd	贵州 牛角塘镉锌矿床	Cd 主要以类质同象存在于闪锌矿中，少量在菱锌矿和白云石中及微量的硫镉矿（CdS），氧化带次生矿物有菱镉矿（$CdCO_3$）、方镉矿 CdO。硫化物和其他矿物表面吸附少量的镉
		都龙镉锡锌矿床	Cd 主要以类质同象存在于铁闪锌矿中，在方铅矿、磁黄铁矿、黄铁矿和磁铁矿中也有少量的镉存在
	In	内蒙古孟恩陶勒盖富铟多金属矿床	该矿床 400 多吨 In 主要存在于闪锌矿中。闪锌矿中的 In 含量为 85×10^{-6}～2660×10^{-6}，主要存在于含 Fe 高的黑色闪锌矿中，电子探针扫描，证实铟在闪锌矿中均匀分布，说明呈类质同象形式存在
		广西大厂铟锡多金属矿床	铁闪锌矿含铟普遍高，锡石含铟一般低于 10×10^{-6}，磁黄铁矿中铟的含量略高于锡石、毒砂和黄铁矿，磁黄铁矿含铟在 0～58×10^{-6}之间。蕴藏大量铟资源的矿物主要为闪锌矿
吸附	Ge	云南 临沧锗矿床	有机结合态和吸附存在，未发现锗的独立矿物
上述三者兼有	Se	鄂西南 渔塘坝硒矿床	方硒铜矿（$CuSe_2$）、蓝硒铜矿（$CuSeO_3\cdot2H_2O$）、硒铜蓝（CuS）、氧硒石（SeO_2）、自然硒和含硒黄铁矿；除独立矿物外，大量的硒被粘土矿物和有机碳吸附
		川甘交界 拉尔玛硒金矿床	硒汞矿（HgSe）、灰硒铅矿（PbSe）、斜方硒镍矿（$NiSe_2$）、硒锑矿（Sb_2Se_3）、硒硫锑矿［$Sb_2(Se,S)_3$］、硒铜矿（Cu_2Se）、硒硫锑铜矿［$Cu_3Sb(S,Se)_4$］，白硒铁矿（$FeSe_2$）；硫化物（主要是辉锑矿）和自然金中有类质同象的硒。大部分硒被粘土矿物和有机质所吸附

资料来源：张佩华，2002，CNMMN IMA 2002-047；姚林波，2000；高振敏，1999；温汉捷，1999；陈代演，1998。

(1) **在东坪金矿发现的碲锌（铁）石新矿物——**$(Zn,Fe)_2(Te_3O_8)$，**已被国际矿物协会**（IMA）**的新矿物和矿物名称委员会**（CNMMN）**批准**（CNMMN IMA 2002-047）。

(2) **在我国首次找到的分散元素矿物**：**①楚碲铋矿**（BiTe，tsumoite）**产于大水沟碲矿床**；**②水硫碲铅石**（$Pb[Te,S]O_4\cdot H_2O$）**产于东坪碲金矿床**；**③斜硫砷铊汞矿**（$TlHgAsS_3$）**产**

于滥木厂铊矿床；硫铁铊矿（$TlFeS_2$）产于滥木厂铊矿床；④辉铁铊矿（$TlFe_2S_3$）产于南华砷铊矿床；⑤硫砷铊铅矿（$PbTlAs_5S_9$）产于南华砷铊矿床；⑥硫砷铊矿（$(Tl, Pb)_3AsS_3$）产于南华砷铊矿床；⑦铊黄铁矿（$(Fe, Tl)(S, As)_2$）产于南华砷铊矿床。

(3) 在研究的矿床中首次找到的分散元素矿物：①牛角塘镉锌矿床中的硫镉矿（CdS）、菱镉矿（$CdCO_3$）、方镉矿（CdO）；②渔塘坝硒矿床中的方硒铜矿（$CuSe_2$）、蓝硒铜矿（$CuSeO_3 \cdot 2H_2O$）、硒铜蓝（CuS）、自然硒（Se）；③东坪碲金矿床中的碲银矿（Ag_2Te）、六方碲银矿 $Ag^{2+}_{2-x}Ag^{2+}_{1+0.5x}Te_2$。

（四）分散元素成矿机制

某些分散元素（Cd、Ge、Tl、Se）在一定地质背景下可达到超常富集并形成较大规模的矿床，而且多数分散元素矿床分布在我国西南地区。它们是如何达到超常富集程度的，可从如下几点讨论它们的成矿机制和控矿条件。

1. 低温成矿作用

从表2-12可以看出多数分散元素矿床是低温条件下（<200℃）形成的。

表2-12　几种分散元素矿床成矿温度

矿床名称	测试方法	成矿温度/℃
贵州牛角塘镉锌矿床	与闪锌矿共生的方解石、白云石和闪锌矿包裹体均一温度 根据硫化物矿物对闪锌矿-黄铁矿中 $\delta^{34}S$（‰）求得成矿温度	104～131 110.5
云南临沧锗矿床	与锗同时沉淀的硅质岩中石英包裹体均一温度 锗赋存的褐煤镜质体反射率计算的温度	85～88 73
贵州滥木厂汞铊矿床	与红铊矿、辰砂共生的重晶石包裹体均一温度	107～194，平均159
鄂西南渔塘坝硒矿床	赋存硒的炭质页岩和含碳硅质岩的镜质体反射率计算的温度	120～240
川甘交界拉尔玛硒金矿床	矿石中石英、重晶石包裹体的均一温度	158～242

资料来源：张忠，1998，1999；庄汉平，1998；戚华文，2002；姚林波，2002；高振敏，1999；温汉捷，1999；陈代演，1998。

从表2-12可见镉、锗、铊、硒等元素迁移富集、沉淀（或有机结合态）成矿，是在低温条件下进行的，因此称它们为低温矿床。

2. 层控型矿床

很多分散元素都在地层的一定层位富集成矿，离开这些层位则无矿化显示或只出现很弱的异常（表2-10）。如：①牛角塘镉锌矿床产于下寒武统清墟洞组含藻白云岩中，蔓洞断裂的两侧，矿体呈层状、似层状，与围岩产状基本一致，两者呈渐变关系；②都龙镉锡锌矿床赋存于中寒武统低变质角闪片岩中，矿体形态为似层状、透镜状，与地层产状基本一致（刘玉平，2000）；③临沧锗矿床赋存于第三系褐煤中，含煤地层分上、下两组（N_1 和 N_2），锗矿化主要集中在下煤层（N_1^1—N_1^6），矿化煤层中夹有热水沉积成因的硅质岩，煤层本身就为锗矿体，上煤层矿化（N_2）很弱（庄汉平，1997）；④滥木厂和南华砷铊矿床的矿体也都是呈似层状、透镜状产出，但产出层位不同，滥木厂铊矿床产于上二叠统龙潭组和长兴组泥质碳酸盐岩和页岩中，矿石和围岩具有大量有孔虫类和苔藓虫类微体古生物化石（张忠，1999），南华砷铊矿床赋存于上侏罗统（J_3^1c）雄黄厂段陆相沉积的灰黑色

细层纹状炭质泥质白云岩、炭质泥质灰岩和白云质泥岩中（张忠，1998）；⑤渔塘坝硒矿床的七个矿体均赋存于下二叠统茅口灰岩顶部的炭质硅质岩中，硅质岩为正常生物化学沉积岩，矿体形态为似层状、透镜状，与地层产状一致（姚林波，2000）；⑥拉尔玛硒金矿床产于下寒武统太阳顶群，该地层由一套浅变质的炭质硅质岩和炭质硅质板岩组成，该硅质岩为热水沉积成因。

上述矿床产出层位实例证明，它们（Cd、Ge、Tl、Se 等）严格受层位控制，为典型的层控矿床。

3. 物质来源具浅成性

研究表明多数分散元素的成矿物质来自赋矿围岩及临近地层的岩石，少数来自岩浆岩。例如牛角塘镉锌矿床的硫同位素 $\delta^{34}S = 10.00‰ \sim 26.9‰$；碳同位素 $\delta^{13}C = -0.52‰$（平均值），同位素值分布集中，与海相碳酸盐岩相当，铅同位素值与围岩（清墟洞组白云岩）基本相似。这些资料证明成矿物质来自围岩（刘铁庚，2000;）；都龙镉锡锌矿床的铅同位素分析表明为正常铅，其 μ 值都在 10 左右，在 Zartman 图解中的投影，均落在上地壳演化曲线附近，说明矿石的铅来源浅，并非地幔物质（地幔物质的 μ 值应 < 8.0）（刘玉平，2000）；拉尔玛硒金矿床的 $\delta^{34}S$ 平均为 $+16.40‰$，显示出矿石中的硫来源地层；渔塘坝硒矿床和两个铊矿床的研究表明其成矿物质也来自临近的地层。只有临沧锗矿床的成矿物质来自其下伏的二云母花岗岩，因花岗岩中锗的背景值很高，达 3.5×10^{-6}，该矿床的硅质岩的硅也是由于热液活动从花岗岩中活化带到煤层中沉积而成的（戚华文，2001）。

4. 成矿流体具还原性、弱酸-弱碱性

对镉、锗、铊、硒等几个矿床的成矿流体性质研究表明，它们基本都具有还原性［如牛角塘的流体 E_h 值为 $-0.7 \sim 0.63$（叶霖，2000），都龙为 $-0.65 \sim -0.96$］，弱碱-弱酸性（如牛角塘矿床成矿流体的 pH 值为 6.71～7.75，都龙为 5.00～7.00，临沧锗矿为 6.50～8.00）；几个矿床的流体中普遍含有 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+} 等阳离子和 SO_4^{2-}、Cl^{-}、F^{-} 等阴离子和低中等盐度等特点。流体中普遍含有 CH_4、N_2、H_2 和 CO_2，证明有机质在成矿流体中占了一定比重，由此看出分散元素在成矿流体中迁移和富集过程中，有机质起了很大作用。分散元素和有机质结合形式主要是与一些饱和及不饱和的含氧基团形成共价键，以有机络合物形式随流体运移，在适宜的地质环境下，有机络合物降解，分散元素析出，并进入有机碳骨架中或被有机碳吸附富集成矿。

所研究的成矿流体多来自大气降水和地层水，有时混入一些变质水和岩浆流体（如拉尔玛和都龙两个矿床）。

5. 成矿时代多为燕山期—喜马拉雅期

尽管分散元素矿床赋存的岩系较老，但成矿时间均较晚。根据它们产出的地质特征和部分矿床的同位素年龄测定，锗、铊、硒和大水沟碲矿均为燕山—喜马拉雅期成矿，只有牛角塘镉锌矿床为加里东早期成矿（因是铅同位素年龄，值得商榷；有人认为是燕山期成矿）。都龙矿床因具有热水沉积、变质改造、岩浆热液叠加三个阶段成矿模式，铅同位素模式年龄为印支—海西期，是变质期成矿的年龄反映，所测 Rb-Sr 等时线年龄为岩浆热液成矿年龄，也是该矿床最终形成的年龄，说明该矿床经历了 282～75Ma 漫长的成矿作用。几个矿床的同位素年龄见表 2-13。

表 2-13　几个分散元素所形成的矿床的同位素年龄

矿床名称	测定方法	同位素年龄/ Ma
牛角塘镉锌矿床	闪锌矿、方铅矿等硫化物中铅同位素模式年龄	475～499
都龙镉锡锌矿床	铅模式年龄	222～393，平均 282，为变质期形成矿化层状矽卡岩的年龄
	Rb-Sr 等时线年龄	76.7±3.3
拉尔玛硒金矿床	硅质岩型含铀矿石 U-Pb 年龄	117.1～57.1
	矿石中石英 ^{40}Ar-^{39}Ar 年龄	49.5
	异常铅混合模式计算的年龄	79.0
大水沟碲矿床	与金矿化有关的石英中微量铅同位素模式年龄	87.78
	与碲矿化有关的白云母 K-Ar 年龄	144.2

资料来源：叶霖，1999；刘玉平，2000；曹志敏，1995。

综上所述，多数分散元素矿床为低温层控型，成矿作用多经历沉积成岩富集和后期热液改造加富的过程。成矿物质多来自赋矿围岩和临近的地层岩石及岩浆岩。成矿流体具有弱酸—弱碱和较还原的物理化学性质，特别指出的是在锗和硒成矿过程中有机质在它们迁移和富集过程中起了重要的作用。虽然很多分散元素矿床赋存在较老层位中，但成矿时间较晚，成矿作用多数经历了漫长的地质历程，往往是多期地质作用叠加成矿。因为分散元素在地壳中的丰度极低，要使它们富集到几千倍到百万倍级，需要特殊的地质背景和漫长的地质作用过程。

上述分散元素成矿机制研究均未涉及到碲，碲元素成矿与众不同。从本书所研究的大水沟和东坪两个矿床看出，它们不是低温成矿，如大水沟碲矿床属于深成中高温热液充填型碲矿化物脉状矿床。该矿床的蚀变围岩中发现大量电气石、钠长石、白云母等气成热液矿物，矿石矿物组合以硫化物、硫的铋碲化物为主。碲在矿石中以独立矿物形式分布。实测成矿温度 304～319℃（均一法，经压力校正），计算成矿压力为 884×10^5Pa，形成深度为 3.34km（李保华，1999）；成矿元素和矿化剂具有深源特点，硫同位素组成高度均一，28 件矿物测试结果平均 $\delta^{34}S$ 为（+1.26±0.93)‰。12 件白云石的碳、氧同位素组成平均 $\delta^{13}C$ 为（-5.06±0.33)‰，$\delta^{18}O$ 为（11.7±1.23)‰。9 件脉石矿物包裹体 δD 为(-56.13±9.36)‰，$\delta^{18}O$ 为 4.93‰，15 件矿物微量铅的铅同位素组成显壳幔混合特点($^{206}Pb/^{204}Pb$ 为 18.2～19.8，$^{207}Pb/^{204}Pb$ 为 15.1～15.7，$^{208}Pb/^{204}Pb$ 为 38～39)，黄铁矿中 $w(Co)/w(Ni)$ 比值特大（平均 710)，矿石与围岩的稀土元素组成具显著差异，前者富集重稀土元素，后者富集轻稀土元素。上述这些特点都说明大水沟碲矿床属中高温成矿，其深源物质是成矿物源的主体（曹志敏，1995，1996；陈毓川，1996)。东坪碲金矿床石英包裹体均一温度多在 230～350℃；液相包裹体氢氧同位素分析结果位于岩浆水、变质水和大气降水之间，S、Si 同位素判断成矿流体以岩浆来源为主，铅同位素显示以地幔来源为主。从这两个矿床研究得知成矿元素碲的来源较深，成矿温度高。有无低温浅成的碲矿床或矿化有待进一步发掘。

富 In 矿床的成矿温度为中高温，多数在 250℃至 320℃范围。富 In 矿床的成因类型主要可以分为两类：其一为以海底喷流沉积成矿作用为主后期热液叠加改造矿床，如桂西北

的大厂矿田、滇东南的都龙、白牛厂、个旧等矿床，不少研究都提供了这些矿床海底喷流沉积成矿的证据（刘玉平，1999；陈学明等，1998；韩发等，1989）；另一种是富铟矿床成因与岩浆作用关系更密切，矿床为热液充填交代的产物，矿体呈脉状产出，成矿温度可达高温，有些矿床岩浆岩为矿体直接围岩，如孟恩陶勒盖矿床。该矿床的物质来源较深，方铅矿样品铅同位素都位于上地幔铅演化线的端点附近，具有地幔铅同位素组成特点。该矿床的黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和黄铁矿，都具有完全一致的硫同位素组成，$\delta^{34}S$ 值在 -2‰～+2‰之间。成矿流体的 H、O 同位素组成，矿石中石英和闪锌矿的 δD 值分布于 -44‰～-65‰之间，西段矿体成矿流体的 $\delta^{18}O$ 流体值为 6.3‰～10.1‰，东段为 4.9‰～7.4‰。说明成矿流体的来源以岩浆流体为主（详见本书第十章）。

（五）分散元素找矿方向探讨

Ga：首先是铝土矿中镓的综合回收。铝土矿中一水铝石含 Ga 80×10^{-6}～200×10^{-6}，比三水铝石（50×10^{-6}）高得多。贵州的几个大的铝土矿含 Ga 70×10^{-6}～143×10^{-6}，远远超过了工业利用标准（刘平，1994），镓的利用前景广阔，特别是铝土矿层下部蜂窝状的矿体更是 Ga 的富集部位，应注意从这些矿石冶炼铝时回收镓。

Ge：在低成熟度的煤层和铅锌矿床中寻找 Ge。

Se：一直从铜矿石电解铜的阳极泥中回收，现发现黑色岩系（甚至包括煤）的硒储量很大，是铜矿的 80 倍。我国寒武系和二叠系黑色岩系分布很广，有些地段 Se 含量很高，成为富硒建造。湘西和贵州遵义地区下寒武统牛蹄塘组黑色岩系的多金属富集层是具有找矿前景的地段。

Cd：一直从硫化物的锌矿石中提取，现在也是如此。我国铅锌矿中的镉储量约占总储量的 90%，我国南方特别是西南地区的一些大型—超大型铅锌矿是 Cd 的潜在资源地。

In：有工业意义的铟矿床均在锡石硫化物矿床中。锡石硫化物多金属矿床中，80% 以上的 In 富集在闪锌矿中，在上述矿床中，闪锌矿富集部位或铅锌矿体是找铟的主要地段。

Te：一直作为伴生组分，主要从铜矿石中作为综合利用对象的一些铜镍硫化物矿中回收。现在看来，碲成矿可以补充两方面：一是 Te 的独立矿床（如大水沟 Te 与 Bi 结合成矿），二是一些大型和超大型金矿床（如东坪碲金矿床是含碲化物的金矿床）。

Re：作为伴生元素具有工业意义的矿床主要是斑岩型铜（钼）矿床，其次是与超基性岩有关的 PGE 矿床有时有少量的 Re 伴生，进行综合回收。特别指出的是我国西南地区下寒武统黑色岩系，其中的 Ni-Mo-PGE 富集层中 Re 的含量较高，在贵州下寒武统黑色岩系的个别地段 Re 的含量达 33×10^{-6}，应注意铼富集地段的寻找。

Tl：除了铊的独立矿床外，应在贵州 As-Hg-Sb 矿带相应的矿床中加强 Tl 成分的查定，以便找到更多的铊资源。

第三章　铊矿物学及地球化学

早在20世纪70年代，中国科学院院院士涂光炽教授带领中国科学院地球化学研究所一批科研人员先后开展了“中国层控矿床地球化学”、“中国改造型金矿床地球化学”、“低温地球化学”和“分散元素成矿机制”等专项课题研究均不同程度涉及铊的研究。特别是近10年来对铊矿床、铊矿物、铊地球化学和铊环境地球化学进行了较系统的研究，取得了丰硕成果和突破性进展。

第一节　铊的矿物学

一、铊（含铊）矿物

铊是典型的奇数元素，在自然界多呈分散状态，但在特殊成矿环境亦可形成铊矿物，甚至富集成矿。发现铊矿物最多的国家是前南斯拉夫、瑞士、美国、法国和中国。在前南斯拉夫马其顿地区的Alchar砷锑矿床、美国内华达州的卡林型金矿床、瑞士的Lengenbach砷矿床、法国阿尔卑斯山Jas Roux砷锑矿床、中国贵州滥木厂汞铊矿床和云南南华砷铊矿床产出的铊矿物占铊矿物总数的半数以上。尽管世界各地形成铊矿物的地质环境各异，发现铊矿物的种类和数量大不相同，但铊矿物大多出现在低温硫化物矿床，特别是含雄黄和雌黄比较高的矿床中。环太平洋和地中海沿岸是发现铊矿物比较多和比较集中地区（龙江平等，1993）。

由于铊矿物几乎无例外的都是产在低温热液硫化物矿床中，加之铊的亲硫和亲石双重地球化学性质，故铊矿物总是与矿床中矿石矿物和脉石矿物共（伴）生产出，形成以铊矿物和含铊矿物为特色的一系列矿物共生组合。在铊矿物产出的矿床中，除铊矿物外，其他共伴生产出的矿石矿物和脉石矿物均不同程度地含微量的铊等分散元素（表3-1）。此外，表生矿物中亦含有微量的铊（表3-2），石膏和浮利盐矿物中铊含量可高达243×10^{-6}和283×10^{-6}（张宝贵等，1997）。在前苏联，特别是中亚的一些铅锌矿床和多金属矿床的表生矿物中通常含$n\times10^{-6}\sim n\times10^{-5}$的铊，硬锰矿中铊可高达$320\times10^{-6}\sim1000\times10^{-6}$，铊黄钾铁矾中铊最高含量可达（175000～20400）$\times10^{-6}$（Kulikova，1962；Mogarovskii，1961）。

迄今为止，自然界已发现铊的独立矿物48种，其中硫盐类矿物33种，硫化物矿物7种，硒化物矿物3种，硫酸盐类矿物3种，硫氯化物1种和氧化物1种（表3-3）。铊矿物虽由几十种元素组成，但参与矿物组成计算的主要元素只不过近20种，其中主要包括在铊（含铊）矿床成矿元素地球化学星中的元素。组成铊矿物的各种元素是与铊关系极为密切的元素。铊呈独立矿物是铊主要赋存形式之一，是铊矿床标志之一，是铊超常富集的结果。

表 3-1　主要矿物中铊及其伴生元素

矿种	矿床	矿物	元素含量/ 10^{-6}								
			Tl	In	Ga	Ge	Se	Te	Cd	Au	Ag
锑矿床（体）	晴隆	辉锑矿	1				51.8			0.0102	
		黄铁矿	4.5								
	半坡	辉锑矿	1.9								
	锡矿山	辉锑矿	0.7	0.16	1.1	< 1	9	< 0.01	1.1		
	公馆	辉锑矿	1.1	0.25	1.0	1.7	8.3	< 0.01	1.9		
	箭猪坡	辉锑矿	7.1	0.61	1.8	< 1	0.7	< 0.01	10.2		
		黄铁矿	1.9	8.08	1.7	< 1	19.25	< 0.01	41.05		
		脆硫锑铅矿	0.6	305	1.7	< 1	0.33	0.23	116.5		
		辉锑铁矿	16.0	0.29	1.6	< 1	0.29	< 0.01	4.65		
	马雄	辉锑矿	0.7	0.26	1.3	< 1	55	2.1	2.8		
	苗龙	辉锑矿	1.7	0.33	1.3	< 1	630	< 0.01	2.9		
	丫他	辉锑矿	1.4	0.46	0.9	< 1	12	0.12	11.0		
		黄铁矿	2.3								
汞矿床（体）	丹寨	辰砂	0.6	0.4	1.2	< 1	1500	< 0.01	3.2	0.0475	25.7
	益兰	辰砂	152.3	0.3	1.4	13.43	1.54	< 0.01	1.98	0.1142	14.2
		黄铁矿	24.7								
	纸房	辰砂	2.0	0.7	1.3	< 1	12250	77	6.56	0.0349	20.5
	青铜沟	辰砂	1.5	0.24	0.9	1	39	1.0	3.0		
		黄铁矿	2.7								
	公馆	辰砂	1.8	0.39	0.9	< 1	15	7.8	6.5		
	万山	辰砂	2.1	1.9	0.9	< 1	0.11	0.14	5.5		
	大硐喇	辰砂	0.8	0.4	1.3	< 1	1100	< 0.01	15		
砷矿床（体）	宁旺	雌黄	4.0	0.57	3.6	< 1	< 0.01	< 0.01	2.1		
	岗山	雌黄	27.4	0.30	1.3	< 1	< 0.01	< 0.01	1.1		
	磺厂	雌黄	1.9	0.30	2.1	< 1	< 0.01	< 0.01	1.87	0.031	
		雄黄	2.6								
	雄黄沟	雌黄	0.8	0.26	1.0	< 1	< 0.01	0.33	1.57		
		雄黄	0.5	0.26	0.5	< 1	< 0.01	< 0.01	1.40		
	界牌峪	雌黄	1.4	0.99	2.7	< 1	< 0.01	1.95	2.3		
		雄黄	1.6	0.61	0.3	< 1	< 0.01	0.3	1.0	0.154	
	水落	雌黄	0.3	1.20	0.4	< 1	< 0.01	< 0.01	0.62		
		雄黄	0.3	0.44	0.6	< 1	< 0.01	< 0.01	3.00		
	南华	雄黄	20.7								
		石英	0.63								
		白云石	0.32								
	丫他	雄黄	2.5	0.22	0.9	< 1	< 0.01	1.02	4.63		
	丹寨	雄黄	1.2	0.26	1.2	< 1	< 0.01	< 0.01	1.9		
地壳丰度（泰勒，1985）			0.75	0.1	15	1.5	0.05	0.001	0.2	0.004	0.07

分析单位：中国科学院地球化学研究所中心分析室。

表 3-2 中国和前苏联部分矿床表生矿物中铊含量

矿物名称	化学成分	铊含量/10^{-6}		产状
		变化范围	平均值	
镁毒石	$H_2Ca_4Mg(AsO_4)_4 \cdot 11H_2O$		3.7	中国铊矿床氧化带(张宝贵等, 1997)
泻利盐	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	113～283	198	
水绿矾	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$		13.1	
铁铝矾	$FeSO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 22H_2O$		24.7	
石　膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$		243	
褐锰矿	$3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$	1.2～4.5		前苏联铅锌、多金属矿床氧化带 (Kulikova, 1962; Mogarovskii, 1961)
褐锰矿		0.0～14		
软锰矿	MnO_2	2.4～5.0		
硬锰矿		20～300	154	
硬锰矿		320～1000		
水锰矿	γ-MnO(OH)		3.8	
针铁矿	α-FeO(OH)		100	
水针铁矿		5～14		
水针铁矿		2～4		
褐铁矿			6	
富锰褐铁矿		10～50		
铊黄钾铁矾	$KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$	17500～20400		
黄钾铁矾	$KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$	1～40	19	
铅铁矾	$PbFe_6^{3+}(SO_4)_4(OH)_{12}$		1.5	
铅铁矾	$PbFe_6^{3+}(SO_4)_4(OH)_{12}$	3.4～4.7		
铅铁矾	$PbFe_6^{3+}(SO_4)_4(OH)_{12}$	11～44	27	
水绿矾	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$			
黑色白铅矿	$PbCO_3$	0.4		
黑色白铅矿	$PbCO_3$	10～20		
砷铅矿	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$		41	
明矾石	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$		2	
胆　矾	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$		2	

表 3-3 铊矿物一览表 (截至 2001 底)

序号	中文名称	英文名称	矿物化学式	序号	中文名称	英文名称	矿物化学式
1	辉铊矿	Carlinite	Tl_2S	25	辉砷银铅矿	Jentschite	$TlPbAs_2SbS_6$
2	硫锑铊铁铜矿	Chalcothallite	$(Cu,Fe)_6Tl_2SbS_4$	26	斜硫锑砷银铊矿	Sicherite	$TlAg_2(As,Sb)_3S_6$
3	辉铁铊矿	Picotpaulite	$TlFe_2S_3$	27	硫锑铊银铅矿	Rayite	$Pb_8(Ag,Tl)_2Sb_8S_{21}$
4	硫铊铁铜矿	Thalcusite	$TlCu_3FeS_4$	28	硫锑铜铊矿	Rohaite	$TlCu_5SbS_2$
5	硫铁铊矿	Raguinite	$TlFeS_2$	29	硫锑铊铜矿	Chalcostibite	$Cu_6Tl_2SbS_4$
6	贝硫砷铊矿	Bernardite	$Tl(As,Sb)_5S_8$	30	维硫锑铊矿	Weissbergite	$TlSbS_2$
7	斜硫锑铊矿	Parapierrotite	$Tl(Sb,As)_5S_8$	31	硫锑金银铊矿	Criddleite	$TlAg_2Au_3Sb_{10}S_{10}$
8	硫砷铊矿	Ellisite	Tl_3AsS_3	32	红铊矿	Lorandite	$TlAsS_2$
9	硫砷锑铅铊矿	Chabourneite	$(Tl,Pb)_5(Sb,As)_{21}S_{34}$	33	硫镍铁铊矿	Thalfenisite	$Tl_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{26}Cl$
10	硫砷铊银铅矿	Hatchite	$(Pb,Tl)_2AgAs_2S_5$	34	锑铊铜矿	Cuprostibite	$Cu_2(\ ,Sb,Tl)$
11	硫砷铊铅矿	Hutchinsonite	$(Pb,Tl)As_5S_9$	35	铊黄铁矿	Thallipyrite	$(Fe,Tl)(S,As)_2$
12	硫砷铜铊矿	Imhofite	$Tl_6CuAs_{16}S_{40}$	36	硒铊铁铜矿	Bukovite	$Tl(Cu,Fe)_2Se_2$
13	硫砷铊汞矿	Galkhaite	$(Hg,Cu,Zn)_{12}TlAs_8S_{24}$	37	硒铊银铜矿	Crookesite	$(Cu,Tl,Ag)_2Se$

续表

序号	中文名称	英文名称	矿物化学式	序号	中文名称	英文名称	矿物化学式
14	硫砷锑铊矿	Rebulite	$Tl_5Sb_5As_8S_{22}$	38	硒铊铜矿	Sabatierite	Cu_6TlSe_4
15	硫砷汞铊矿	Routhierite	$TlHgAsS_3$	39	褐铊矿	Avicennite	Tl_2O_3
16	硫砷锑汞铊矿	Vrbaite	$Tl_4Hg_3Sb_2As_8S_{20}$	40	铊明矾	Lanmuchangite	$TlAl[SO_4]_2\cdot 12H_2O$
17	硫砷锡铊矿	Emiggliite	$Tl_2SnAs_2S_6$	41	水钾铊矾	Monsmedite	$H_8K_2Tl_2^{3+}(SO_4)_8\cdot 11H_2O$
18	硫砷铅铊矿	Edenharterite	$TlPbAs_3S_6$	42	硫酸铊矿	Thallisulphate	Tl_2SO_4
19	斜硫砷汞铊矿	Christite	$TlHgAsS_3$	43	硫代硫酸铊矿	Thallisulphoacidite	$Tl_2S_2O_3$
20	斜硫砷铊汞矿	Simonite	$TlHgAs_3S_4$	44	铁钾铊矾	Dorallcharite	$(Tl,K)Fe_3(SO_4)_2\cdot(OH)_6$
21	斜硫砷铜铊矿	Stalderite	$(Tl,Cu)(Zn,Fe,Hg)AsS_3$	45	硅铝铊石	Perlialite	$K_8Tl_4Al_{12}Si_{24}O_{72}\cdot 20H_2O$
22	拉硫砷铊铅矿	Rathite	$(Pb,Tl)_3As_5S_{10}$	46	硫锑汞铊矿	Vaughanite	$TlHgSb_4S_7$
23	铜红铊铅矿	Wallisite	$PbTl(Cu,Ag)As_2S_5$	47	辉砷锑铊矿	Gillulyite	$Tl_2(As,Sb)_8S_{13}$
24	硫锑铊矿	Pierrotite	$Tl_2(Sb,As)_{10}S_{17}$	48	硫锑砷铊矿	Jankovicite	$Tl_5Sb_9(As,Sb)_4S_{22}$

早在20世纪50年代，我国就开始对一些矿床中分散元素进行查定，但对铊矿物的发现和研究仅是近10多年的事，取得了新的进展，获得可喜结果，自1988年安树仁等在滥木厂铊矿床中发现斜硫砷汞铊矿（Christite）和1989年陈代演发现红铊矿（Lorandite）以来，相继发现褐铊矿（Avicennite)、硫砷铊铅矿（Hutchinsonite)、辉铁铊矿（Picotpaulite)、硫铁铊矿（Raguinite)、铊黄铁矿（Thallium pyrite)、铊明矾（Lanmuchangite）等铊矿物。我国共发现12种铊矿物，其中我们发现4种。在48种铊矿物中，其中有锡和金各一个、银六个参与矿物组成。

二、铊矿床矿物学

铊矿床中产出的铊矿物并不是孤立的，总是与矿床大量的其他一些金属和非金属矿物共（伴）生，呈现瑰丽斑斓的颜色。其中包括铊矿物本身，如红铊矿、硫砷铊铅矿等多呈深红色（图版I-1)。辰砂和雄黄等是汞铊矿和砷铊矿床重要工业矿物，与红铊矿等有非常相近的色泽，它们彼此极易混淆。滥木厂铊矿石中辰砂婉如含苞欲放的红色樱花，特别是与白色重晶石共生时彩色更为绚丽（图版I-2)。呈晶簇状产出的辰砂不仅颜色鲜艳，且晶形多样美观（图版I-3，I-4)。滥木厂红铊矿多与草莓状黄铁矿共生，形成红黄两色的连晶。雄黄和雌黄是铊矿物主要共生矿物，含铊的雄黄矿石，特别是晶簇状矿石呈现出黄色，红色和红黄相间的颜色镶嵌在矿石之中（图版I-5)。雄黄、辰砂、红铊矿、硫砷铊铅矿是铊矿床中常见的几种工业矿物，又是从外观上难以区别的几种矿物。

在滥木厂铊矿石中经常发现由黄铁矿等硫化物矿物氧化形成绿色、蓝绿色呈块状、粉末状的水绿矾（图版I-6）和白色、黄白色呈发状、丝状的铁铝矾（图版I-7)。在南华砷铊矿床中由于雄黄等硫砷化物矿物氧化形成的白色呈绒球状镁毒石（图版I-8）和白色雪花状石膏（图版II-1)，附着在雄黄和雌黄矿石表面。一些含铊矿石和含铊硫化物矿物在氧化带条件下极易氧化形成保留原矿石和矿物格架的表生矿物，如辉锑矿氧化呈黄锑华保留辉锑矿的格架，在黄锑华中偶尔发现辉锑矿的残余（图版II-2)。在铊（含铊）矿床氧化带中常见少量黄钾铁矾和深绿色、浅绿色的孔雀石，砷钙铜矿和羟铝石 $[Al_4(PO_4)_3(OH)_3]$ 点缀在氧化矿石中（图版II-3)。在滥木厂氧化矿石中还发现黑色、黑褐色，呈沥青状，放射状次生钨酸矿物（图版II-4)，暂定回龙矿。

红铊矿（Lorandite）：最早发现于马其顿的爱尔察砷锑矿床中的红铊矿，其化学成分中S含量为18.7%，As为21.9%，Tl为59.4%（张守范，1957）。矿物呈红色，金刚光泽，多板状和板柱状晶体（图版II-5）。硬度2～2.5，密度为5.5g/cm^3，熔度为1。颜色为洋红色，晶体表面有时呈暗钢灰色，条痕为暗洋红色，微透明，有挠性，易剥为薄片。

我国红铊矿首先发现于贵州省兴仁县滥木厂铊矿床中，是矿床中的主要工业矿物，有生物成因红铊矿（图版II-6）和热液成因红铊矿（图版II-7，II-8）两种，本书描述红铊矿物化性质为热液成因的红铊矿，因为生物成因红铊矿保留极少（Zhang Zhong et al.，2000）。

红铊矿反光镜下呈灰色至蓝灰色，双反射清楚，强非均质体，内反射为鲜红色。不同波长反射率（R/%）变化在R_q26～36，R_p25～30范围内。红铊矿粉晶分析结果列于表3-4中。红铊矿差热分析在298～304℃，574～581℃出现两个吸热谷，在510～548℃，648～666℃出现两个放热峰，前两者由于矿物分解和脱砷所致，后两者由于脱硫和脱铊所造成。关于红铊矿物化学性质已有文献报道（陈代演，1989，张宝贵等，1998）。

表3-4　红铊矿X光粉晶数据

粉晶号：18943		粉晶号：18954	
I	10^{-1}nm	I	10^{-1}nm
2	5.95	1	5.95
2	5.30	1	5.30
2	4.05	1	4.08
5	3.68	5	3.65
10	3.55	10	3.55
2	3.15	2	3.15
5	2.950	5	2.995
5	2.870	5	2.880
3	2.750	3	2.750
3	2.640	3	2.632
1	2.400	-	-
2	2.365	3	2.370
3	2.300	2	2.300
2	2.220	-	-
1	2.200	1	2.201
1	2.080	1	2.085
1	2.045	1	2.045
1	1.855	2	1.856
1	1.795	1	1.796
1	1.750	1	1.755
1	1.675	1	1.675
1	1.650	1	1.650
1	1.475	1	1.475

分析者：中国科学院地球化学研究所龚国洪。实验条件：铁靶，电压35kV，电流10mA，曝光1h，未滤波，相机直径57.3mm。

斜硫砷汞铊矿（Christite）：斜硫砷汞铊矿1977年首次发现于美国内华达州卡林型金矿中，我国发现于滥木厂汞铊矿床中（安树仁等，1998）。矿物呈粒状，一般粒度0.05～0.12mm，最大0.48～0.55mm。黄棕色带红色，锖棕色，半透明，断口参差状，可剥成薄片，维氏硬度30.5kg/mm^2，相对密度为6.15g/cm^3。

反光镜下矿物呈灰白带浅蓝色，具双反射，多色性呈灰白发蓝至灰白带淡绿色，非均质。偏光镜下呈灰绿、暗紫、蓝紫色，大多数内反射强烈而难以鉴定其光性。用莱兹MPV-3型显微光度计测定了波长400～700μm范围内的反射率，其中 $R_{470\mu m}=29.3\sim30.1$，$R_{530\mu m}=26.6\sim26.7$，$R_{590\mu m}=25.2\sim26.1$，$R_{650\mu m}=23.8\sim24.7$，计算求得颜色指数见表3-5。

表3-5　斜硫砷汞铊矿的颜色指数

视觉反射率/%	色度坐标		主波长	饱和度
	X	*Y*	λ/μm	*Pe*
*R*g 26.5	0.3167	0.3148	476	0.079
*R*p 25.8	0.3160	0.3145	476	0.082

（安树仁等，1998）

斜硫砷汞铊矿的化学式为$TlHgAsS_3$，电子探针（JCXA-733）分析，Tl含量为35.17%，Hg为35.34%，As为12.32%，S为16.54%，总计99.47%。含微量的Ag、Pb、Zn、Cu、Fe、Cd、Sb、Bi、Se等杂质。

斜硫砷汞铊矿属单斜晶系，与硫砷汞铊矿呈同质二象（新矿物及矿物命名委员会，1984）。粉晶分析全部谱线结果是：4.85(2)，4.58(1)，4.45(1)，4.04(6)，3.63(7)，3.49(5)，3.37(3)，2.985(10)，2.835(4)，2.801(3)，2.700(6)，2.460(2)，2.21(7)，2.100(2)，2.060(1)，2.021(1)，1.865(2)，1.690(3)，1.620(3)，1.500(2)。其结果与对比矿物（美国JCPDS卡片，29—1337）基本一致。

硫砷铊铅矿（Hutchinsonite）产于云南省南华砷铊共生矿床中，赋矿岩为不纯白云岩、灰岩和泥岩。与之共生的矿物有铊黄铁矿、辉铁铊矿、硫砷铊矿、雄黄、雌黄、方铅矿、黄铁矿、白云石、石英、方解石，表生矿物有镁毒石、浮利盐和石膏等（张宝贵等，1995）。

硫砷铊铅矿属斜方晶系，偏光显微镜下微透明，二轴晶，负光性。矿物呈樱红色至暗红色，条痕樱红色，油脂光泽，性脆等物理性质颇与共生雄黄相似。反光显微镜下显灰色微带浅棕色。非均质性显著，反射率绿光 *R*a 26.6%，*R*r 23.3%。抗磨硬度小于共生的方铅矿，大于雄黄。显微压入硬度 $H_V=50\sim70$kg/mm^2（100g负荷），相当于莫氏硬度 $H_M=2.5\sim2.8$。

硫砷铊铅矿电子探针分析，7个样品平均化学成分（%）：Tl(19.57)，Pb(19.01)，As(34.51)，S(25.91)，Fe(0.06)，Sb(0.03)，Hg(0.07)，Ag(0.04)，Cu(0.01)，总计(99.21)。X射线主要粉晶谱线（nm）：0.585(1)，0.538(3)，0.378(4)，0.319(4)，0.305(3)，0.299(4)，0.274(5)，0.210(8)，0.1810(6)，0.1659(3)，0.1515(2)。

与硫砷铊铅矿共生的辉铁铊矿、硫砷铊矿、方铅矿和雄黄，除主要组分外，经常出现的微量元素有Hg、Sb、Cu、Ag四种亲硫元素，含量均较低，其中又以Ag含量最高，可达0.15%。其他微量元素均较低，偶尔出现Bi和Al，见表3-6。

表 3-6　共生矿物的电子探针分析（w_B/%）

矿物名称 / 元素名称	雄黄 (9)	方铅矿 (4)	辉铁铊矿 (6)	硫砷铊矿 (2)
S	29.40	13.75	23.69	16.02
As	69.94	-	0.76	11.28
Tl	0.18	0.39	49.13	68.86
Pb	0.07	85.05	1.04	3.58
Fe	0.08	0.07	25.34	0.16
Hg	0.01	0.10	0.03	0.06
Sb	0.02	0.01	0.03	-
Cu	0.00	0.01	0.10	0.10
Ag	0.01	0.04	0.13	0.15
Cr	0.01	-	-	-
Ni	0.01	-	-	-
Cd	0.01	-	-	-
Bi	-	0.20	-	
Al	0.015	-	-	-
合计	100.04	100.34	100.25	100.21

注：括号中为样品分析数。分析者：王明再，李德忍。

铊黄铁矿（Thallium Pyrite）：**铊黄铁矿产在云南省南华砷铊矿床中，是铊的主要工业矿物。矿物肉眼观察为浅黄白色，金属光泽，条痕黑褐色。呈微粒和结核状分散在砷铊矿石中，常与雄黄、方铅矿、闪锌矿、硫砷铊铅矿等共生。粒径多小于几个微米，最大粒状集合体粒径** 0.5～1mm。**反射显微镜下反射率**（%）**变化在** 32～45。**维氏硬度** H_V = 514kg/mm^2，**莫氏硬度** H_M = 5.4。**用扭力天平在四氯化碳中测得比重** D = 5.15。

经日本电子公司（JCXA - 733 **型**）**电子探针定量分析** 20 **个样品，其平均成分和变化范围为**：S 48.64%（45.58%～50.12%），As 5.31%（3.80%～6.96%），Fe 38.63%（37.65%～40.50%），Tl 6.96%（5.14%～8.65%），**总计** 99.56%。**根据** 20 **个电子探针分析结果，按**（Fe,Tl）/（S,As）**原子数** 1∶2 **计算，铊黄铁矿理论分子式为**（Fe，Tl）（S，As)$_2$。**样品较纯**，Co、Ni **等微量元素含量均低于分析检测限。电子探针面分布分析表明，铊和砷在铊黄铁矿中分布均匀。电子探针分析标样为黄铁矿和红铊矿。**

对粒状和结核状二个铊黄铁矿分别进行 X **射线粉晶分析，其结果吻合一致（张宝贵等**，1998）。**分析结果表明，主要物相近似黄铁矿，但晶胞偏大，衍射线宽化。结晶参数：等轴晶系，空间群** $Pa3$，$Z = 4$，$\alpha = 0.5434～0.5442$nm。

铊黄铁矿是南华砷铊床中的主要铊矿物，较硫砷铊铅矿、辉铁铊矿和硫砷铊矿数量多，分布较广泛。与雄黄、白云石、石英等矿物比较，铊黄铁矿铊含量明显高（6.98%），**最高可达** 8.65%，**故铊黄铁矿是该类型矿床最好的直接找矿标志。**

铊黄铁矿与黄铁矿不仅在化学成分上有明显区别，含有较高的铊和砷，而且在物理性质上亦有区别，晶胞偏大，衍射线宽化，这是由于铊替代铁的结果，从铊含量 5.14%～

7.05%样品晶胞0.534nm，铊含量7.15%～8.65%样品晶胞0.5442nm变化得到证实。因为一价铊的离子半径明显大于三价铁的离子半径（勒斯勒，H.J.，1985)。铊黄铁矿在光性、硬度、密度等物理性质上与黄铁矿存在差别。

鉴于铊黄铁矿中铊和砷含量超出黄铁矿中杂质含量（张守范，1956)，铊和砷分别替代铁和硫，对矿物物化性质产生影响，故将其定为铊黄铁矿（Fe，Tl）（S，As)$_2$。这与Edenharterite（$TlPbAs_3S_6$）和$TlPbAs_2SbS_6$（IMA93025）矿物中锑的参与改变矿物物化性质有类似之处（Berlepsch，1995；Jambor et al.，1996)。

褐铊矿（Avicennite)：褐铊矿是一种罕见的铊矿物，最早发现在乌兹别克斯坦拉布拉克山区的赤铁矿方解石脉中，并命名为Авиценнит（Карпова，1958，Конькова，1960)。我国褐铊矿产于西藏洛隆县斯拉沟的天然河流重砂中，三个颗粒的17个不同部位的电子探针分析结果的平均值为：Tl_2O_3 98.53%，SiO_2 1.09%，Al_2O_3 0.19%，Fe_2O_3 0.16%，总量99.97%。属等轴晶系，空间群 T_5-$I2_13$，晶胞参数 α=10.55×10^{-10}m，Z=16（毛水和等，1989)。

褐铊矿黑色，金属光泽，性脆。反射色灰白色微带蓝色调，未见双反射及反射多色性，内反射不明显。实测显微硬度：负荷25g和50g时H_V分别为275kg/mm^{2}和252.5kgmm^2。在MPV-2显微光度计上测得褐铊矿的反射率数据列于表3-7。褐铊矿X射线粉晶分析在D/MAX-3A型衍射仪上进行，粉晶数据列于表3-8。

表3-7 褐铊矿的反射率

波长/nm	406	438	481	497	543	592	615	645	659
反射率/%	19.25	18.93	17.17	16.60	16.63	15.00	14.75	14.77	14.27

表3-8 褐铊矿的X射线粉晶分析数据

	褐铊矿（毛水和等，1989)			人工合成的Tl_2O_3 (Swanson et al.，1953)			褐铊矿 (Конькова и др，1960)		
	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl
主要强线	10	4.300	211	11	4.304	211			
	100	3.040	222	100	3.042	222	10	3.020	
	10	2.820	321	3	2.816	321			
	40	2.630	400	42	2.635	400	5	2.610	
	10	2.480	411	6	2.484	411			
				8	2.068	510	6	2.051	
	10	1.924	521	3	1.924	521			
	30	1.863	440	33	1.863	440	10	1.856	
	10	1.808	530	2	1.808	530			
	10	1.710	611	5	1.710	611			
	10	1.589	622	27	1.589	622	9	1.581	
							6	1.001	
							5	0.998	
晶胞参数	α=10.55×10^{-10}m Z=16			α=10.543×10^{-10}m Z=16			α=10.52×10^{-10}m Z=16		
实验条件	Ni靶，40kV，40mA，相机直径57.3mm，曝光40h								

褐铊矿的颗粒大小约为0.15～0.30mm，其中包裹有10%左右呈毛发状、长条状、板状及不规则他形的粘土矿物，且粘土矿物在其间分布较均匀。还有少量不规则微细裂隙及孔洞，其中充填粘土矿物。此外，还包裹有微量的微细褐铁矿。在河流重砂中与褐铊矿一道发现的矿物有方铅矿、白铅矿、黄铁矿、白钨矿、锆石、锐钛矿、赤铁矿、钛铁矿、重晶石、榍石等（毛水和等，1989）。

铊明矾（Lanmuchangite）：是一种铊的硫酸盐新矿物，产在贵州滥木厂铊矿床氧化带中，属次硫酸盐矿物，与其共生矿物有水绿矾、镁铝矾、钾明矾、黄钾铁矾、石膏、自然硫、砷华等次生矿物。矿物集合体大小一般为2～10mm，多为细密块状。单晶呈他形粒状，40～90μm。偶见平行柱状集合体，半自形至自形柱状晶体，直径15～65μm。矿物白色至淡黄色，玻璃光泽，透明，易溶于水（陈代演等，2001）。

铊明矾偏光显微镜下无色，均质体，实测折光率1.495。维氏硬度为94～124kg/mm^2，摩氏硬度为3.1～3.4。实测密度2.22g/cm^3。平均化学成分：Tl_2O 33.25%，Al_2O_3 8.07%，SO_3 25.19%，SiO_2 0.10%，K_2O 0.35%，CaO 0.08%，MgO 0.06%，FeO 0.04%，H_2O 33.46%，总合100.60%，除结晶水由热重分析（TG）求得（3件样品平均）外，其余成分由电子探针分析（6点平均）求得：

化学式为 $(Tl_{1.00}K_{0.05})_{1.05}$ $(Al_{1.01}Si_{0.02}Ca_{0.01}Mg_{0.01}Fe_{0.01})_{1.06}$ $[SO_4]_{2.02}\cdot 11.86H_2O$，理论式为 $TlAl[SO_4]_2\cdot 12H_2O$。

X射线粉末衍射主要强线［$d(I, hkl)$］为：0.431 4(100, 220)，0.280 1(70.331)，0.703(54,111)，0.273 1(35, 420)，0.611(27, 200)，0.352 4(24, 222)，0.367 6(22, 311)，0.305 1 (22, 400)，0.235 0(21, 511)，0.326 3(20, 321)，0.249 4(20, 422)，0.193 2(19, 620)。经指标化，并参照人工合成$TlAl[SO_4]_2\cdot 12H_2O$的资料，求得铊明矾为等轴晶系，空间群为 $Pa3$，$a=1.2212$ (5) nm，$v=1.821$ (2) nm^3，$z=4$，相容性（compatibility）$=1-k_p/k_c=-0.0032$。

热重（TG）曲线显示，矿物在101℃，135℃和230℃时分阶段脱失结晶水，至243℃总失水量达到33.3%，脱水过程完成。红外光谱分析表明，3374～3147cm^{-1}和1655～1648cm^{-1}两个吸收带是由结晶水（H_2O）分子的伸缩振动和弯曲振动所产生；1131cm^{-1}和605cm^{-1}两个吸收带则分别由［SO_4］$^{2-}$基团的伸缩振动和弯曲振动所致（陈代演等，2001）。

第二节　铊的地球化学

一、铊地球化学性质

铊是由Willian Crooks于1861年在德国的一个硫酸工厂中，用光谱搜寻含硒矿床中的碲时发现和命名的（Robinson，1973）。铊的金属呈蓝白色到银白色，像铅一样软并具有延展性。金属铊有两种结构，一种是原子紧密堆积六方晶系的α-Tl，Tl-Tl间距约3.4×10^{-10}m；一种是立方面心结构的β-Tl，Tl-Tl间距3.36×10^{-10}m。当温度大于232℃时，α-Tl转变成β-Tl（Wedepohl et al.，1974）。同样还发现铊配位数变化大的过渡相，一价铊盐化学性质和含碱盐类似，三价铊有形成络合物趋势。三价铊盐水解在溶液中呈酸性反应。一价和三价铊混合物比单一氧化态化合物呈现浓的颜色。

铊在自然界有^{205}Tl和^{203}Tl两种稳定同位素，其相对丰度分别为29.50%和70.50%，$^{205}Tl/^{203}Tl$ =2.378±0.005（表3-9）（Morris and Killick，1960；Ostic，1967）。铊同位素组成在地质作用过程中变化不大，表3-10列出不同时代花岗岩的铊同位素组成。陆地和陨石中铊同位素组成变化范围为1%，故推测没有^{205}Tl放射成因过剩铊出现在陨石中。用热中子照射^{203}Tl和^{205}Tl可获得^{204}Tl和^{206}Tl放射性核素，它们衰变成^{204}Hg和^{204}Pb（Morris and Killick，1960）。^{206}Tl半衰期为4.19分钟，^{204}Tl半衰期为4.1年，后者衰变期比较长，可用来做铊的放射性测量。

表3-9　陆地和陨石铊同位素组成

类　　别	名　　称	$^{205}Tl/^{203}Tl$	备　　注
陆地铊	正常铊	2.390±0.020	Anaers and Stevens，1960
	正常铊	2.367±0.020	Anaers and Stevens，1960
	正常铊	2.378±0.005	Ostic，1967
	方铅矿	2.380±0.003	Ostic，1967
陨石铊	铁陨石	2.372±0.003	Ostic，1967
	陨硫铁	2.375±0.002	Ostic，1967
	陨硫铁	2.373±0.020	Anaers and Stevens，1960
	陨硫铁	2.376±0.020	Anaers and Stevens，1960
	正常球粒陨石	2.387±0.020	Anaers and Stevens，1960
	正常球粒陨石	2.382±0.003	Ostic，1967
	正常球粒陨石	2.404±0.040	Anaers and Stevens，1960
	顽火辉石球粒陨石	2.387±0.020	Anaers and Stevens，1960
	碳质球粒陨石	2.381±0.030	Anaers and Stevens，1960

表3-10　不同时代花岗岩$^{205}Tl/^{203}Tl$比值

岩石名称	年代/Ma	$^{205}Tl/^{203}Tl$	产　　地
花岗岩	230	2.458+0.025	Zmeinogorsk，Altai
花岗岩	230	2.453+0.025	Zmeinogorsk，Altai
花岗岩	230	2.455+0.025	Leninogorsk，Altai
花岗岩	230	2.443+0.025	Leninogorsk，Altai
花岗岩	1000	2.452+0.025	Kemenskii Massif，Eastern Siberia
闪长斑岩脉	230	2.448+0.025	Zmeinogorsk，Altai
花岗闪长岩	150	2.458+0.025	Shakthtama，Eastern Transbaikalia

（据Golubchina et al.，1957）

铊的电子构型为$6s^2 6p^1$，具有18个电子组成的外电子层，因而与其他亲铜元素的地球化学性质相似。一价铊的电离势仅为6.106eV，而三价铊的电离势则为29.63eV，所以，在自然界大多数情况下为一价，三价铊比较少见。

由于铊的地球化学参数与IA族碱金属K、Rb很相近（表3-11）（刘英俊等，1984；龙江平等，1993）。故它们在结晶化学和地球化学性质上十分相似，这就决定了铊在一定条件下能以类质同象形式进入含碱金属的矿物中，如长石和云母等矿物中，而跟亲石元素一起活动（表3-12），表现出铊具有亲石性质的一面。但同时铊又是亲硫元素，在原子容积曲线上，铊位于第五凹陷的上升曲线上，它的两侧为典型的新硫元素汞和铅。在地球化学

表 3-11 铊及其地球化学性质相近元素的地球化学参数

元素	电子构型	电负性	地壳丰度 10^{-6}	地球化学 电价	原子半径 10^{-10}m	共价半径 10^{-10}m	离子半径 10^{-10}m	离子电位
Tl	$6s^26p^1$	1.4(+1) 1.9(+3)	0.75	1^+ 3^+	1.704	1.48	1.47(+1) 0.95(+3)	0.68(+1) 3.16(+3)
K	$3p^64s^1$	0.8	20900	1^+	2.272	1.962	1.33(+1)	0.75
Rb	$4p^65s^2$	0.8	90	1^+	2.475	2.16	1.47	0.68
Cu	$3d^{10}4s^1$	1.8(+1) 2.0(+2)	55	$0, 1^+$ $2^+, (3^+)$	1.278	1.17	0.96(+1) 0.72(+2)	2.78(+2) 1.04(+1)
Sb	$5s^25p^3$	1.8(+3) 2.1(+5)	0.2	$3^-, 3^+$ $4^+, 5^+$	1.45	1.40	2.45(-3) 0.62(+5)	-1.22(-3) 8.06(+5)
Pb	$6s^26p^2$	1.6(+2) 1.8(+4)	12.5	$0, 2^+$ 4^+	1.750	1.47	1.20(+2) 0.84(+4)	1.67(+2) 4.76(+4)
Fe	$3d^64s^1$	1.7(+2) 1.8(+3)	56300	$0, 2^+$ $3^+, (6^+)$	1.241	1.17	0.74(+1) 0.63(+1)	2.70(+2) 4.69(+3)
Hg	$5d^{10}6s^2$	1.8	0.08	$0, 1^+$ 2^+	1.503	1.49	1.10(+1) 1.27(+1)	1.82(+2) 0.79(+1)
Ag	$4d^{10}5s^1$	1.9	0.07	$0, 1^+$ 2^+	1.455	1.34	1.26(+1) 0.89(+1)	0.79(+1) 2.25(+2)
Zn	$3d^{10}4s^2$	1.6	70	2^+	1.33	1.25	0.74(+1) 0.88(+1)	2.70(+2)
Sn	$5s^25p^2$	1.7(+2) 1.9(+4)	2	$2^+, 4^+$	1.405	1.41	0.93(+1) 0.71(+1)	5.63(+4) 2.15(+2)
Au	$5d^{10}6s^1$	2.3	0.004	$0, 1^+$ 3^+	1.442	1.34	1.37(+1) 0.85(+1)	0.73(+1) 3.53(+3)

性质上，尤其在低温热液硫化物成矿的高硫环境中，铊表现出强烈的亲硫性。这可从辉铊矿（Tl_2S）和褐铊矿（Tl_2O_3）的 ΔGr 值中看到（在温度 293K 时，Tl_2S 的 ΔGr 值为 269.08kJ/mol，而 Tl_2O_3 的 ΔGr 值为 136.07kJ/mol）（Sobltt et al., 1987），Tl_2S 的 ΔGr 值明显高于 Tl_2O_3，表明铊的亲硫性比亲石性强，特别在低温高硫环境中更是如此，因而在自然界所发现的铊矿物和含铊矿物绝大多数为硫化物和硫盐类矿物。

在低温成矿过程中，铊除形成自己的独立矿物外，因其地球化学性质与 Hg、As、Cu、Pb、Sb、Fe、Zn、Au、Ag、Sn 等相似，故常以微量元素形式进入方铅矿、黄铁矿、闪锌矿、辉锑矿、黄铜矿、毒砂、辰砂、雄黄、雌黄和硫盐类矿物中。在表生条件下，铊除形成表生铊矿物如硫酸铊矿和硫代硫酸铊矿等外，还以微量元素形式进入石膏、水绿矾、铁铝钒、铅矾、铅铁矾、胆矾、明矾石等表生矿物中（张宝贵等，1997）。铊黄钾铁矾中铊含量可达 1.75%～2.04%。明矾石中铊含量（Tl_2O）可高达 33.25%，已成为铊独立矿物即铊明矾（陈代演等，2001）。这些都表现出铊所具有的亲硫性质（Mogarovskii，1961）。

铊在成岩作用过程中亲石性明显，并与钾、铷、铯、钠、钙密切相关。铊主要富集于酸性岩浆和碱性岩浆内，特别是富集于碱性岩浆内（张宝贵、张忠，1996）。在岩浆分异作用晚期所出现的岩相内（黑云母、白云母、脉石类），当 F、Cl、H_2O 大量集中时，铊就

表 3-12 花岗岩矿物中铊含量

矿物名称	矿物化学成分	$w(Tl)/10^{-6}$		岩石类型	产出地点
		范围	平均		
钾微斜长石	$KAlSi_3O_8$		1.4	花岗闪长岩	Uzbek S.S.R (Badalov and Rabinovich, 1966)
钾微斜长石	$KAlSi_3O_8$		2.4	斑状石英二长岩	U.S.S.R. (Tauson and Buzaev, 1957)
钾微斜长石	$KAlSi_3O_8$	4.5～4.8	4.6	花岗岩	U.S.S.R. (Odikadze, 1967)
钾微斜长石	$KAlSi_3O_8$	0.7～1.1	0.9	花岗岩	E.Transvaal (Ahrens, 1945)
钾微斜长石	$KAlSi_3O_8$		8.2	淡色花岗闪长岩	S.Norway (Heier and Taylor, 1959)
天河石	$KAlSi_3O_8$		1.0	花岗岩	Langφy, N.Norway (Heier, 1960)
钠长石	$NaAlSi_3O_8$		44.0	天河石花岗岩	U.S.S.R (Sitnin, 1960)
斜长石	$K(Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})Si_3O_{10}(OF, F)_2$		10.0	天河石花岗岩	U.S.S.R (Sitnin, 1960)
黑云母	$K(Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})Si_3O_{10}(OF, F)_2$		0.7	花岗闪长岩	Uzbek S.S.R. (Badalov and Rabinovich, 1966)
黑云母	$K(Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})Si_3O_{10}(OF, F)_2$		8.4	花岗闪长岩	Uzbek S.S.R. (Badalov and Rabinovich, 1966)
黑云母	$K(Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})Si_3O_{10}(OF, F)_2$		3.2	黑云母石英闪长岩	U.S.S.R. (Odikadze, 1967)
黑云母	$K(Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})Si_3O_{10}(OF, F)_2$		4.1	花岗岩	U.S.S.R. (Odikadze, 1967)
黑云母	$K(Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})Si_3O_{10}(OF, F)_2$		3.4	花岗岩	U.S.S.R. (Odikadze, 1967)
金云母	$KMg_3Si_3AlO_{10}(F, OH)_2$		4.4	文象花岗岩	E.Transvaal (Ahren, 1945)
铁锂云母	$KLiFe^{2+}Al(AlSi_3)O_{10}(F, OH)_2$		48.0	天河石花岗岩	U.S.S.R. (Sitnin, 1960)
白云母	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$			花岗岩	E.Transval (Ahrens, 1945) South Africa (Kolbe and Taylor, 1966b)

更为富集，表现在与萤石等伴生的黑云母和白云母内，铊的含量增多。

铊的地球化学多重性，表现出铊在地壳中的高度分散性，而铊的亲硫性在硫化物矿床中，特别是低温热液硫化物矿床中有明显的富集。在超常富集的情况下，可形成铊矿物，甚至铊矿床，贵州滥木厂铊矿床和云南南华铊矿床就是铊超常富集的典型实例。

铊在成岩成矿研究归纳起来有 12 个方面的进展，各国研究不平衡。铊在成岩成矿过程中地球化学变化总趋势列于表 3-13。我国铊研究，特别是近 10 多年来在铊矿物，铊矿床和铊环境地球化学方面取得突破进展，表 3-14 列出我国在铊矿床研究中的进展。

表 3-13　铊在成岩成矿过程中变化总趋势

类　　别	铊 演 化 总 趋 势
内生成岩	铊亲石性明显，趋于在含 Rb、K、Cs、Na、Ca 等硅酸盐矿物中
内生成矿	铊亲硫性显著，明显在 Pb、Zn、Hg、As、Sb、Bi 等硫盐，硫化物矿物中富集
外生作用	铊活动性大于内生条件，主要呈 Tl_2SO_4 水溶液迁移，被胶体吸附，可形成硫酸盐矿物如铊明矾，亦可呈类质同象形式进入表生矿物晶格中如石膏和浮利盐
成岩成矿时期	铊早期到晚期含量增加
成岩成矿温度	铊从高温到低温含量递增
岩浆岩类	从超基性岩→基性岩→中性岩→酸性岩→碱性岩，铊含量有依次递增趋势
沉积岩类	从煤岩→硅质岩→砂岩→粘土岩→页岩→白云岩→灰岩，铊含量依次增加
硫化物矿石	从锑矿石→金矿石→砷矿石→汞矿石，铊含量依次增加
硫化物矿物	黄铜矿→闪锌矿→磁黄铁矿→黄铁矿→白铁矿→辉锑矿→方铅矿→辰砂→雄黄→硫盐矿物→铊矿物，铊含量依次增加
成矿阶段	铊早阶段低于晚阶段，矿物早世代低于晚世代中铊含量
空间关系	铊总是与地质体中 Hg、Sb、As、Au、Pb、Zn 等有关，与地质体空间关系不明显
大地构造单元	铊富集与大地构造单元，地球化学区成矿特点有关，我国铊富集主要在中国西南低温成矿域（张宝贵等，2000）

表 3-14　我国铊矿床地球化学研究进展

类　　别	矿床地球化学和环境地球化学
铊矿物	我国已发现 8 种铊矿物，本课题组报道 4 种
铊矿床	我国已发现两个铊矿床，即滥木厂和南华铊矿床（张忠等，1999）
元素组合，标型矿物	根据元素组合，铊（含铊）矿物、砷矿物标型、矿化剂等用于矿田、矿带、矿床找矿
成矿带叠置	Hg-Sb-As-U-Au-Tl 矿种共生，矿带叠置，如黔西南 Hg、Sb、As、Au、Tl、U 矿带叠置
岩浆岩	铊富集成矿，特别是铊矿床的形成与岩浆岩无直接关系
矿床成因	铊矿床成矿条件酷似热泉成矿，但生物，特别是微生物对铊的富集和成矿起着重要作用
含铊矿床组合	根据含铊矿床主要工业元素组合可分为汞铊、砷铊、砷锑铊、金锑铊、汞铀铊、汞硒铊、铅锌铊和硫铁铊等组合（张宝贵等，1998）
表生地球化学	研究铊矿石氧化性状，对水体、土壤、植物、动物、表生矿物、冶炼产品中铊含量追踪研究
铊中毒研究	滥木厂汞铊矿开采导致铊中毒在世界上应是首例（张忠等，1999）
生物找矿	铊在表生地球化学循环过程中，活动性很大，不仅进入水体、土壤，而且矿区植物，动物中铊含量比较高，故可应用生物找矿（张忠等，2000）

二、混杂岩矿化地球化学

低温矿床赋矿岩主要是碎屑岩、碳酸盐岩及其交互相岩石组成。对具体矿床最有利的容矿岩应是混杂岩（hybrid sedimentary complex），即由几种岩性互层、交互、混杂或混合组成的沉积杂岩的通称。混杂岩所在部位即地层相变带，是成矿最有利部位。滥木厂混杂岩即由上二叠统龙潭组（$P_2 l$）泥岩、砂岩、灰岩及煤岩的混杂岩，它不仅是铊矿容矿岩，也是汞、砷、锑等成矿元素的容矿岩。

表 3-15 列出滥木厂铊矿床混杂岩（矿石）化学全分析和主要成矿元素硫、砷、铊含量，可看出以泥质、钙质粉砂岩和钙质泥岩为主的混杂岩是铊矿床最有利的容矿岩。根据 20 个岩石（矿石）化学全分析数据做成岩矿石 *K-A* 相关图解（图 3-1），恢复了原岩成分。滥木厂铊矿床赋矿岩除 1 个泥质灰岩样品外，其余都落在沉积岩区的泥质粉砂岩亚区，进一步说明混杂岩，特别是泥质粉砂岩（钙质粉砂岩）是铊成矿最有利的容矿岩石。

表 3-15　滥木厂铊矿床混杂岩矿石成分（w_B/ %）

化学成分	泥质粉砂岩	钙质粉砂岩	钙质泥岩	砂质页岩	泥质灰岩	雄黄矿石	雌黄矿石
SiO_2	50.00	41.59	49.15	59.45	5.66	15.36	32.01
TiO_2	2.00	1.18	1.98	1.62	0.39	0.17	0.19
Al_2O_3	16.82	10.22	16.80	13.90	1.03	2.92	1.21
Fe_2O_3	9.61	3.79	3.74	4.94	0.20	3.12	3.07
FeO	0.29	0.61	0.54	0.44	0.24	0.08	0.43
MnO	0.01	0.35	0.11	0.04	0.04	0.004	0.01
MgO	0.43	1.16	1.05	0.24	0.91	0.15	0.13
CaO	0.21	17.20	7.81	0.11	51.41	0.11	0.22
Na_2O	0.08	0.07	0.08	0.08	0.09	0.06	0.05
K_2O	1.16	1.73	2.90	0.43	0.04	0.11	0.07
H_2O^+	5.90	4.60	4.01	7.42	0.52	1.20	0.41
H_2O^-	0.18	0.26	0.20	0.40	0.10	0.07	0.16
P_2O_5	0.90	0.21	0.30	0.45	0.04	1.80	2.36
CO_2	-	10.05	5.50	-	38.92	-	-
S	9.72	4.87	4.86	7.64	0.06	23.9	25.36
As	1.19	1.39	0.05	0.048	0.01	50.29	33.92
Tl	0.53	0.03	0.041	0.040	0.0002	0.24	0.37
合计	99.03	99.31	99.14	99.27	99.66	99.58	99.97

分析单位：中国科学院地球化学研究所中心分析室。

表 3-16 列出滥木厂矿床岩石（矿石）*K-A* 值及 Tl、Al、Hg 含量，可看出以泥质、钙质粉砂岩和页岩为主的混杂岩是多种有益组分的容矿岩，故产出的矿石多为多组分为一体的综合矿石，如铊砷矿石、砷铊矿石、汞铊矿石和铊砷汞矿石等。

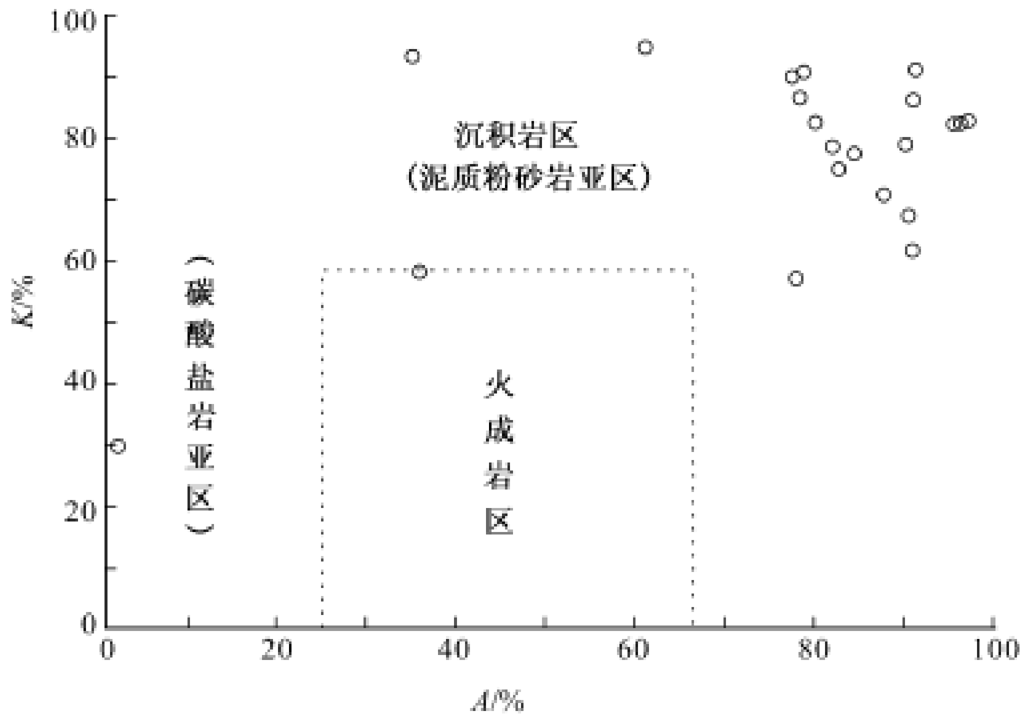


图 3-1　滥木厂铊矿床 *K-A* 值相关图解

(据周世泰，1977)

表 3-16　滥木厂铊矿床 *K-A* 值及 Tl、As、Hg 含量

序号	岩矿名称	$K=w(K_2O)/w(K_2O+Na_2O)$	$A=w(Al_2O_3)/w(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O)$	$\frac{Tl}{10^{-6}}$	$\frac{As}{10^{-6}}$	$\frac{Hg}{10^{-6}}$
1	铊砷矿石	93.5	892.1	5300	11900	170
2	砷铊矿石	88.5	91.8	3400	303000	770
3	砷铊矿石	64	91.3	2400	502900	580
4	铊矿石	92.5	78	500	250	120
5	铊矿石	97.3	60.9	410	500	17
6	铊砷矿石	96.1	35	300	13900	12
7	铊砷矿石	68.8	90.5	5200	23000	1200
8	铊砷矿石	73.1	88.1	26000	34000	880
9	铊砷矿石	79.3	84.8	42500	79000	1910
10	砷铊矿石	80.6	89.9	4700	182000	750
11	砷铊矿石	58.3	78.1	3700	339200	510
12	铊矿石	84.8	96.1	600	450	47
13	铊矿石	84.3	95.7	400	480	23
14	泥质灰岩	30.8	1.9	2	100	2
15	铊砷汞矿石	60	35.5	51000	338500	7081
16	汞铊矿石	93.5	78.5	189	25	18431
17	汞铊矿石	88.7	78.4	130	250	13268
18	铊汞矿石	84.1	80.2	102	100	6067
19	氧化矿石	80.4	82.4	6	1	597
20	氧化矿石	77.8	83.3	2	1	220

分析单位：中国科学院地球化学研究所中心分析室。

混杂岩成矿最有利，换言之，对铊成矿最有利的岩石不是单一较纯的岩石，如石灰岩、硅质岩和碎屑岩等，而是岩层相变带多种岩性混杂（混合）形成不纯的泥质粉砂岩、钙质粉砂岩、泥质灰岩、泥质白云岩和钙质泥岩等。如云南南华铊矿床，在较纯的白云岩、石灰岩和砂岩中几乎无矿化，而在相变带泥质白云岩、钙质粉砂岩和钙质泥岩中是成矿的最有利岩性（表 3-17）。

表 3-17　铊矿床单岩性和不纯岩石含矿性的比较

化学成分		单岩性岩石			不纯岩石		
		灰岩	白云岩	粉砂岩	钙质粉砂岩	钙质泥岩	泥质白云岩
SiO_2	$\frac{w_B}{\%}$	-	0.78	72.04	41.59	49.45	16.52
Fe_2O_3		0.08	0.39	1.05	3.79	3.76	2.92
FeO		-	-	3.91	0.61	0.54	-
Al_2O_3		0.31	6.15	13.91	10.22	16.80	5.41
CaO		55.55	28.99	0.30	17.20	7.81	22.83
MgO		0.24	19.94	1.70	1.16	1.05	14.97
K_2O		0.03	0.12	1.77	1.73	2.90	0.77
Na_2O		0.77	0.09	2.37	0.07	0.08	0.19
MnO		0.009	0.032	0.09	0.35	0.11	0.058
TiO_2		-	0.02	0.47	1.18	1.98	0.10
P_2O_5		-	0.05	0.07	0.21	0.30	0.10
H_2O^+		0.17	0.38	2.00	4.60	4.01	1.01
H_2O^-		0.02	0.04	0.22	0.26	0.20	0.39
CO_2		42.69	42.61	-	10.05	5.50	31.94
S		-	-	-	4.87	4.86	3.46
As		-	-	-	1.39	0.05	-
Tl		1×10^{-6}	0.2×10^{-6}	0.5×10^{-6}	0.03%	0.041%	0.041%
合计/ %		99.17	99.58	99.90	99.31	99.14	100.07

分析单位：中国科学院地球化学研究所中心分析室。

三、铊（含铊）矿床地球化学

在西南低温成矿域中，一些矿床目前虽称不上铊矿床，但由于矿石铊含量较高，已达到伴生有益组分综合回收和综合利用要求，且储量可观，是铊金属的重要来源。这样的矿床我们称之为含铊矿床，如云南兰坪金顶含铊铅锌矿就是其例。据中国科学院资源环境局 1989 年资料，金顶含铊铅锌矿中铊金属储量有 8166 吨。如按大型铊矿床 500 吨计算，一个含铊铅锌矿床中铊相当 16 个大型铊矿床。金顶含铊铅锌矿不仅是世界上铅锌金属储量大于 1000 万吨的 17 个巨型超大型矿床之一，而且也是世界上铊金属储量巨大的超大型矿床之一。

含铊矿床和铊矿床的成矿和矿床组合不仅受西南低温成矿域地质构造条件制约，更受 Tl、Hg、As 等成矿元素地球化学性质制约。从铊的成矿元素地球化学星就可看出成矿元素间的密切关系和出现含铊矿床和铊矿床组合必然性（图 3-2）。铊（含铊）矿床成矿元素

地球化学星是根据铊的原子结构性质、铊矿物中主要组成元素和成矿性编制而成。在铊（含铊）矿床成矿元素地球化学星中，从铊矿床和矿物的组成元素来看，绝大部分金属元素都是亲硫性强的元素。非金属元素硫(砷）是金属成矿元素矿物的重要负价配位元素（离子)。某种意义上说，硫和砷的地球化学性质是制约低温矿床，特别是铊（含铊）矿床成矿最为重要因素。

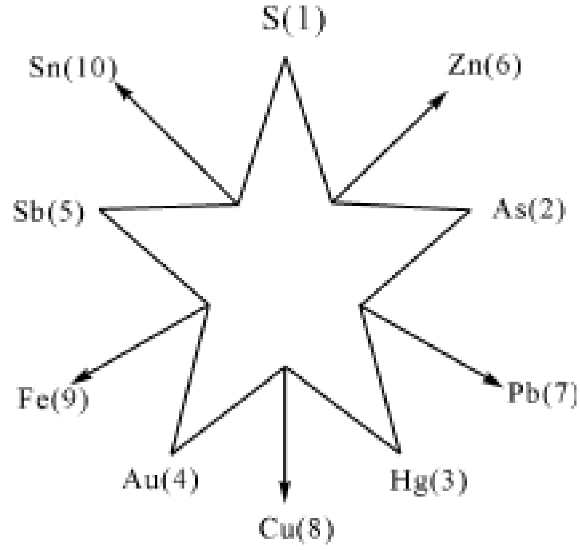


图 3-2　铊（含铊）矿床成矿元素地球化学星

1～10 依次递减表示铊与相关元素密切程度

金汞锑砷铊矿床中岩矿石在某种程度上说是该矿带产出的多种矿床的共有岩矿石的统称。由于矿带上不同种矿床发现先后和工作程度不同，先后称汞（锑）矿带和金（铊）矿带。实质上这一矿带蕴藏多种矿产，包括非金属矿产萤石、水晶、冰洲石等在内，它们可共生在同一矿田、矿床和矿体中。在相近成矿条件下，岩石和矿石就存在互补性和共有性。以金矿为例，近十多年来，这一地区发现的卡林型金矿，多数是在汞、砷、锑矿床（点）基础上发现的。在矿床和矿体中，有用组分总是你中有我，我中有你，亦能说明岩矿石互补性和共有性特点。正因为如此，本节讨论的岩矿石在一定程度上反映出本区含矿建造的某些特点。表 3-18 和表 3-19 分别列出主要岩石类型化学成分和矿石中部分微量元素。

表 3-18　各类岩石化学成分及铊含量（w_B/ %）

化学成分	灰岩 [13]	白云岩 [6]	页岩 [14]	粘土岩 [6]	砂岩 [13]	硅质岩 [2]	无烟煤 [3]	石英斑岩 [2]	花岗岩 [5]	玄武岩 [3]	辉绿岩 [3]	石英脉 [2]
SiO_2	0.45	0.36	81.19	56.91	73.26	86.40	11.40	72.82	69.98	49.37	50.69	97.22
TiO_2	0.01		0.24	1.69	0.57	0.05	0.10	0.07	0.17	3.34	1.36	0.01
Al_2O_3	0.42		10.18	9.85	14.35	6.19	2.08	16.55	14.91	11.97	16.10	0.22
Fe_2O_3	0.83		3.38	9.15	3.07	3.05	0.83	0.22	1.45	5.54	1.57	0.40
FeO	0.16	1.76	0.30	0.47	0.38	0.06		0.39	1.43	6.77	9.93	0.50
MnO	0.08	0.06	0.01	0.01	0.01	0.02	0.003	0.11	0.09	0.16	0.17	0.10
MgO	0.13	19.88	0.16	0.37	0.30	0.10	0.13	0.10	0.16	4.02	6.70	0.10
CaO	54.84	30.14	0.33	1.48	0.20	0.20	0.63	0.20	1.57	7.01	5.11	0.01
Na_2O	0.54		0.28	0.07	0.42	0.07	0.04	4.98	2.85	4.62	2.39	0.08
K_2O	0.01	0.06	1.55	1.01	3.59	0.23	0.30	2.30	5.70	1.25	1.05	0.02
H_2O^+	0.01		2.34	17.22	2.51	2.35		0.94	0.93	2.45	2.91	0.65
H_2O^-	0.04		0.59	烧失量	0.10	0.53		0.29	0.41	-	0.58	0.09
P_2O_5	0.04		0.04	0.54	0.31	0.22	0.01	0.19	0.29	0.48	0.07	0.00
CO_2	43.11	47.80		0.55						2.35	0.59	
S							6.98					
$w(Tl)/10^{-6}$	0.67～15 (3.18)	0.13～11 (2.56)	0.76～8 (2.30)	0.8～0.4 (2.28)	0.4～5.1 (1.63)	0.3	0.1～0.4 (0.25)	2.8	0.18～3.8 (2.4)	1.0	0.3～1.3 (0.54)	0.3
合计	100.67	100.06	100.59	99.32	99.07	99.47	99.80	99.16	99.94	99.33	99.22	99.05

注：1. [ ] 括号内为分析铊样品数；2. ( ) 括号内为平均值；分析单位为中国科学院地球化学研究所中心分析室。

表 3-19　矿石中铊和伴生元素（$w_B/10^{-6}$）

类别	金矿石				汞矿石				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
Tl	4.064	10.55	2.70	62.50	189	130	20	0.79	4.8
Hg	204.97	0.312	30	39.5	18431	13628	1550.5	36200	354000
As	3960	21100	1600	904.38	25	250	10	397	382.5
Sb	55.64	982	31	488.03	55	20	1	2.5	32
Au	6.472	5.36	5.2	13.51	0.0077	0.0074	0.0055	0.011	0.003
Ag	0.542	0.97	2	0.85	-	-	-	11	52
Cu	31.96	39.7	150	9	47.61	31.15	60.06	70.35	272
Pb	34.88	44.95	33	4	2.93	5.87	11.71	25.65	397
Zn	102.38	166.05	130	23.25	74.71	142.61	14.76	130	350
Co	-	-	48	2.7	17.67	16.05	9.6	-	-
Ni	-	-	89	13.25	72.34	57.08	24.41	-	-
Se	-	-	2.4	5.9	1	1.94	0.19	-	-
Ba	203.66	286.35	380	46.25	-	-	-	281.5	4867
Sr	-	-	1600	48.75	385.05	343.46	287.51	16.7	77.9

类别	砷矿石						锑矿石			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
Tl	20	2	2	0.49	1.51	大量	1	4	2.12	2.26
Hg	60	0.5	9	8	0.01	7081	1.8	1.2	170	170
As	16000	16000	12000	147000	541900	338500	300	650	425	5950
Sb	400	60	60	37.5	42.5	450	700500	146100	466000	570200
Au	0.71	0.33	2.46	0.018	0.011	0.0248	0.0102	0.0005	0.017	0.003
Ag	-	-	-	3	3	-	-	-	2	8
Cu	60.10	97.7	44.64	44.4	102	17.39	10.20	57.22	痕	40.9
Pb	19.78	16.50	27.51	59.2	30	7.58	3.54	4.76	痕	痕
Zn	101.74	90.32	47.51	91.1	48.1	21.03	9.76	16.53	10	痕
Co	23.06	13.41	10.68	-	-	5.57	11.70	9.29	-	-
Ni	58.68	39.96	43.41	-	-	30.85	5.62	33.52	-	-
Se	7.6	0.27	1.93	-	-	16.7	51.8	67.9	-	-
Ba	-	-	-	260	140	-	-	-	36.2	痕
Sr	63.65	62.15	282.41	156	21.8	106.75	28.41	29.03	5.4	痕

分析单位：中国科学院地球化学研究所中心分析室。

表 3-18 列出了金、汞、锑、砷矿床主要赋矿岩类型中铊的含量。所有岩石中，除个别样品铊含量达到 190×10^{-6}外，绝大多数样品铊含量变化范围 $n\times10^{-7}\sim n\times10^{-5}$。各类岩石平均铊含量均在 $n\times10^{-7}\sim n\times10^{-6}$范围内，最低平均铊含量为煤岩（Ashley R.P.et al.，1991），次为硅质岩和石英脉，均低于铊的地壳丰度值 0.75×10^{-6}；最高平均铊含量为灰岩，次为白云岩，为铊地壳丰度值 6～9 倍。按铊含量高低，沉积岩类依次为灰岩→白云岩→页岩→粘土岩→砂岩→硅质岩→煤岩；岩浆岩类依次变化趋势为石英斑岩→花岗岩类→玄武岩→石英脉。岩石中微量铊与一价碱金属和三价稀土，特别是 Rb、K、Cs、Ho、Er、Tm、Tb、Dy 等元素离子半径极相近（勒斯勒，H.J. 和朗格，H.，1985），彼此

有一定的成因联系。故这些元素组合是指示汞、金、铊、砷、锑矿带的找矿伴生元素。

表3-19列出了金、汞、砷、锑矿石中铊和部分微量元素分析结果。铊普遍存在于各类矿石中，含量变化很大，从痕量到大量。但铊平均含量多为 $n\times10^{-7}\sim n\times10^{-6}$。以汞矿石和砷矿石中铊含量较高，且普遍，并发现多种铊的矿物；金矿石和锑矿石中铊含量次之，除个别样品外，与表3-18岩石中铊含量相差无几。总观各类矿石含铊量变化趋势，由高至低依次为汞矿石→砷矿石→金矿石→锑矿石。这一变化与矿床赋矿岩石中铊含量变化有明显一致性。锑矿和金矿多赋存在碎屑岩中，铊在碎屑岩和锑矿及金矿中含量均较低；汞矿和砷矿多赋存在碳酸岩中（Zhang Baogui et al., 1984），铊在汞、砷矿床和碳酸岩中均比较高。矿石中，除铊外，还伴生有几十种微量元素，表3-19仅列出一部分。这些元素组合即相关元素、共生元素和伴生元素为一体，故这一组合是指导找矿有效的指示元素组合。

四、铊（含铊）矿床稀土元素地球化学

（一）南华铊矿床稀土元素地球化学

根据样品稀土元素含量（表3-20），可分成5个区间：$w(\Sigma REE)=2.08\mu g/g$（雄黄矿物）、$w(\Sigma REE)=15.44\mu g/g$（浮利盐）、$w(\Sigma REE)=39.31\sim57.20\mu g/g$（砷铊矿石、黑色层纹状泥质灰岩、黑色炭质钙质泥岩）、$w(\Sigma REE)=142.83\sim182.73\mu g/g$（紫红色粉砂岩、暗紫红色钙质泥岩、深灰色白云质泥岩）和 $w(\Sigma REE)=732.97\sim793.33\mu g/g$（辉绿岩）。各样品均相对富集轻稀土元素 $[w(LREE)/w(HREE)=2.80\sim12.15]$，$\delta Eu<0.95$（负异常）。$\delta Ce>1.05$ 的样品有NH-42、NH-10、NH-9、NH-13，尤以NH-42（浮利盐）的 δCe 最大；$\delta Ce<0.95$ 样品有NH-61-1（雄黄矿物）。除NH-16、NH-18（辉绿岩）的 $(Gd/Yb)_N>(La/Sm)_N$ 外，其余样品均是 $(Gd/Yb)_N<(La/Sm)_N$。

球粒陨石标准化分布模式为右倾型，轻稀土部分较陡，而重稀土部分较平缓（图3-3），除辉绿岩外，其余样品均有明显铕亏损谷且曲线近相互平行；雄黄矿物有铈的亏损谷，浮利盐有铈的正异常峰。

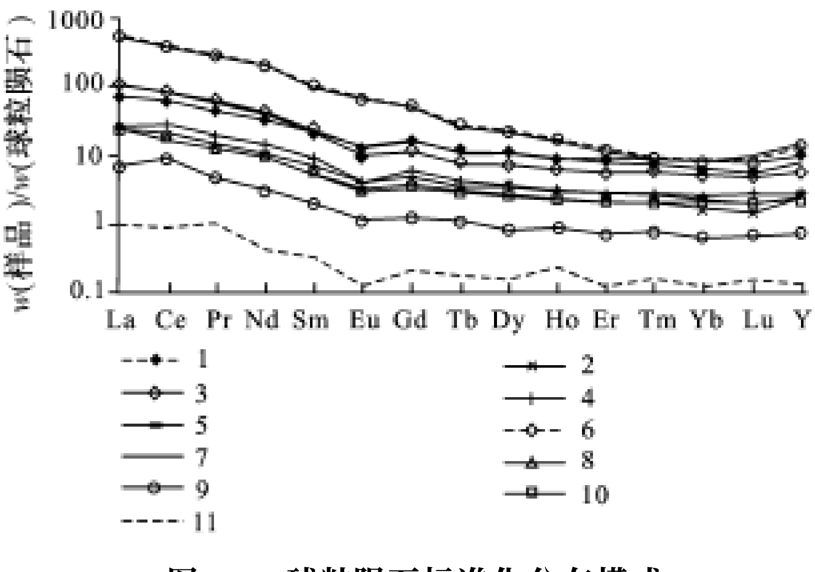


图3-3 球粒陨石标准化分布模式

1—紫红色粉砂岩；2—层纹状泥质灰岩；3—深灰色白云质泥岩；4—黑色炭质钙质泥岩；5—砷铊矿石；6—弱氧化辉绿岩；7—强氧化辉绿岩；8—暗紫红色钙质泥岩；9—浮利盐；10—砷铊矿石；11—雄黄矿物

表 3-20　南华砷铊矿稀土元素含量（w_B）和参数

原始编号	样品名称	∑REE μg/g	LREE μg/g	HREE μg/g	LREE/HREE	LREE %	MREE %	HREE %	δCe	δEu	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$
NH-61-1	雄黄矿物	2.08	1.54	0.53	2.91	70.46	11.10	18.44	0.90	0.48	2.79	2.0
NH-2	浮利盐	15.44	12.54	2.90	4.32	77.98	8.29	13.70	1.59	0.73	3.30	1.77
NH-61	砷铊矿石	39.31	30.66	8.66	3.54	74.40	9.35	16.25	1.03	0.82	3.99	1.52
NH-15	砷铊矿石	46.15	35.54	10.61	3.35	73.02	10.40	16.57	1.04	0.66	3.24	1.92
NH-9	层纹状泥质灰岩	44.22	34.83	9.60	3.63	75.33	8.53	16.16	1.20	0.73	4.31	2.14
NH-13	黑色炭质钙质泥岩	57.20	45.57	11.63	3.92	75.87	9.72	14.40	1.16	0.59	3.24	1.98
NH-1	紫红色粉砂岩	142.83	105.29	37.54	2.80	69.65	11.01	19.34	1.05	0.67	3.06	1.79
NH-10	深灰色白云质泥岩	161.85	138.71	23.14	5.99	82.64	7.10	10.26	1.06	0.62	5.01	2.03
NH-22	暗紫红色钙质泥岩	182.73	150.75	32.0	4.71	79.18	8.38	12.44	1.02	0.64	4.41	2.26
NH-16	弱氧化辉绿岩	793.33	728.82	64.51	11.30	88.53	6.47	5.0	1.00	0.87	5.40	6.09
NH-18	强氧化辉绿岩	732.97	677.23	55.74	12.15	89.07	6.33	4.61	1.00	0.91	5.31	5.61

围岩、矿石和浮利盐之间铕分馏微弱（$\delta Eu_{围岩}=0.65$，$\delta Eu_{矿石}=0.74$，$\delta Eu_{浮利盐}=0.73$），它们与雄黄矿物 δEu（0.48）的相差较大，可能是由于成岩过程中 δEu 有微弱降低（涂光炽等，1996），同时随盐度的增加 δEu 值也会减小（Banks et al.，1995），多因素的综合效应使 δEu 值发生变化。铈在围岩、矿石、浮利盐和雄黄矿物间分馏明显（$\delta Ce_{围岩,矿石}=1.08$，$\delta Ce_{浮利盐}=1.59$，$\delta Ce_{雄黄}=0.90$），表明铈在低温条件下对氧化环境较灵敏。雄黄矿物的中子活化分析结果也显示雄黄铈的负异常，不难推测成矿溶液中铈也应为负异常。

从围岩、浮利盐和雄黄的 δEu 和 δCe 比较可发现，δCe 对氧化环境灵敏，而 δEu 对还原环境敏感，在成矿溶液的演化过程中铈相对于铕较惰性（$\delta Ce_{雄黄}-\delta Ce_{围岩,矿石}$）/$\delta Ce_{围岩,矿石}=17\%$，而 δEu 的变化为 29%。燧石（DSDP）在成岩过程中 δCe 无多大变化，亦说明在成岩成矿过程中，相对于铕，铈较惰性的稀土特征（Gogue，1983）。由于矿物能够记录成矿溶液的稀土特征，所以利用 δCe 的相似性（惰性）可追踪成矿溶液中的物质来源。经计算 δCe 与 $w(Ce)/w(Yb)$ 有正相关性（$r=0.44$，$n=9$），δEu 与 $w(Eu)/w(Yb)$ 有正相关性（$r=0.63$，$n=9$），因此用 $w(Ce)/w(Yb)$、$w(Eu)/w(Yb)$ 分别代替 δCe、δEu 作 $w(Ce)/w(Yb)-w(Eu)/w(Yb)$ 图，利用该图可追踪成矿物质来源。图 3-4 中投影点可分成 1、2、3、4 四个区域。与区域 1 相邻的区域 2 为砷铊矿体和矿化岩，区域 3

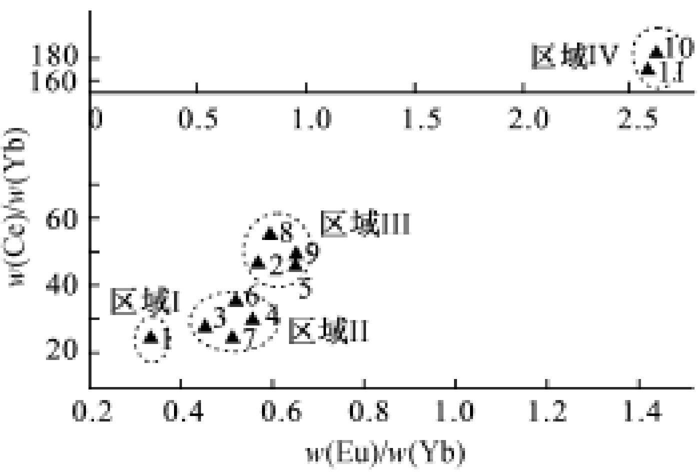


图 3-4　$w(Ce)/w(Yb)$-$w(Eu)/w(Yb)$ 演化图

1—雄黄矿物；2—浮利盐；3，4—砷铊矿石；
5—层纹状泥质灰岩；6—黑色炭质钙质泥岩；
7—紫红色粉砂岩；8—深灰色白云质泥岩；
9—紫红色钙质泥岩；10，11—辉绿岩

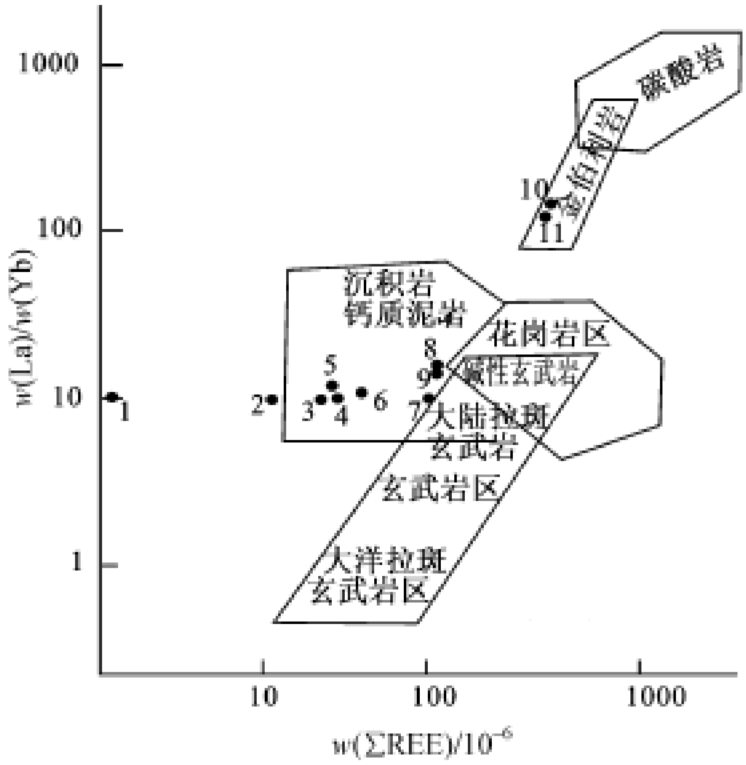


图 3-5　$w(La)/w(Yb)$-$w(\Sigma REE)$ 图

1—雄黄矿物；2—浮利盐；3，4—砷铊矿石；
5—层纹状泥质灰岩；6—黑色炭质钙质泥岩；
7—紫红色粉砂岩；8—深灰色白云质泥岩；
9—紫红色钙质泥岩；10，11—辉绿岩

为赋矿岩即代表雄黄厂段（J_3^1c）稀土元素特点，区域 4 为与成矿无关的辉绿岩稀土特征区。

在 $w(La)/w(Yb)$-$w(\Sigma REE)$（图 3-5）中，$w(La)/w(Yb)$ 值能反映矿液中稀土的分馏程度和趋势。辉绿岩投在金伯利岩区域，其他点均落在沉积岩区，表明辉绿岩对其所出露地层中岩矿石的 $w(La)/w(Lb)$ 值没有影响。沉积岩区域的投影点几乎呈一条水平线分布，尽管它们的稀土含量各不相同，但 $w(La)/w(Yb)$ 值却保持不变，稀土元素分馏微弱。在 $w(La)/w(Yb)$-$w(\Sigma REE)$ 图中表现雄黄矿物、浮利盐等投影点明显向左发生水平漂移。

沉积岩和雄黄矿物中稀土元素标准化的分布模式近相互平行，一方面表明它们有相同的物质来源，同时也表明它们之间稀土元素有弱的分馏。北美页岩标准化曲线为近平行的水平线，表明成岩成矿物质来自上侏罗的沉积地层，并且在整个成矿过程中没有受到岩浆活动的影响。

（二）滥木厂铊矿床稀土元素地球化学

滥木厂铊矿床（C）岩矿石稀土元素分析和烂泥沟（L）含铊金矿稀土配分含量和参数列于表 3-21、3-22，其球粒陨石标准化分布模式见图 3-6、3-7。两矿床稀土总量变化范围为 $n\times10^{-5}$～$n\times10^{-4}$，不受矿石铊等成矿元素含量多少制约。表 3-20 中样品分析由上至下依次按铊含量高低顺序排列，并将岩矿石中 As、Hg、Sb、Ag、Au、W、MgO、CaO、K_2O、Na_2O 等列入表 3-23。

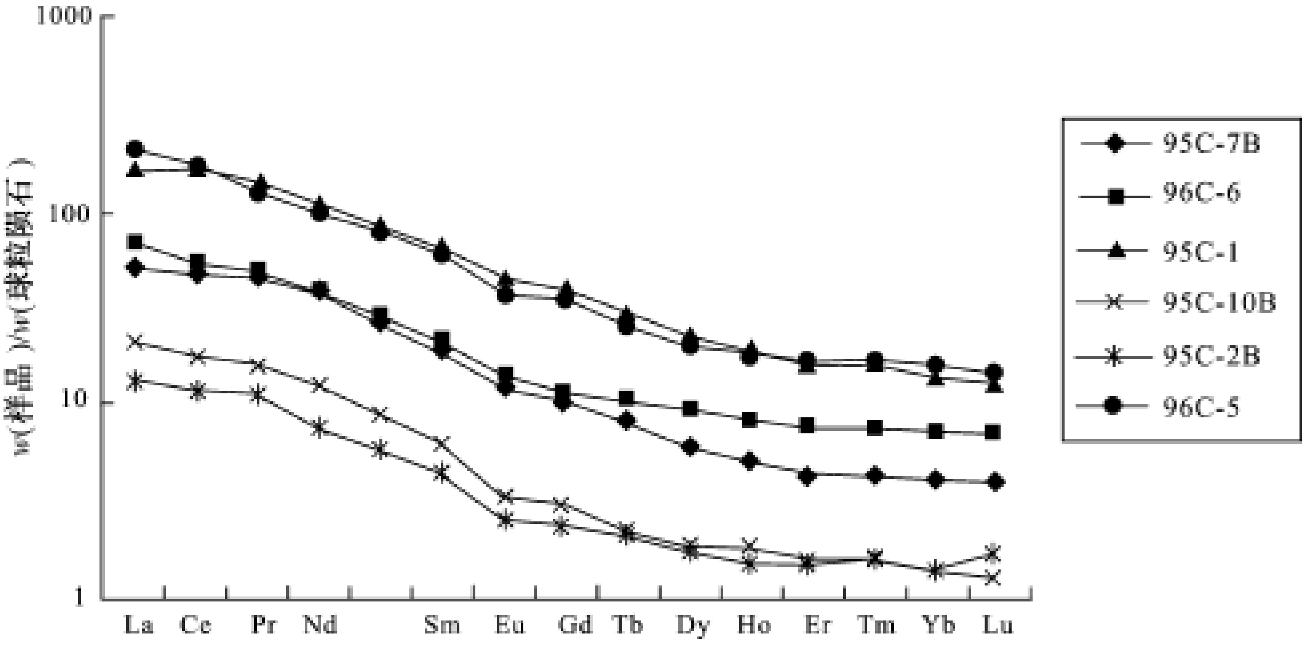


图 3-6　滥木厂铊矿区岩矿石稀土分布模式

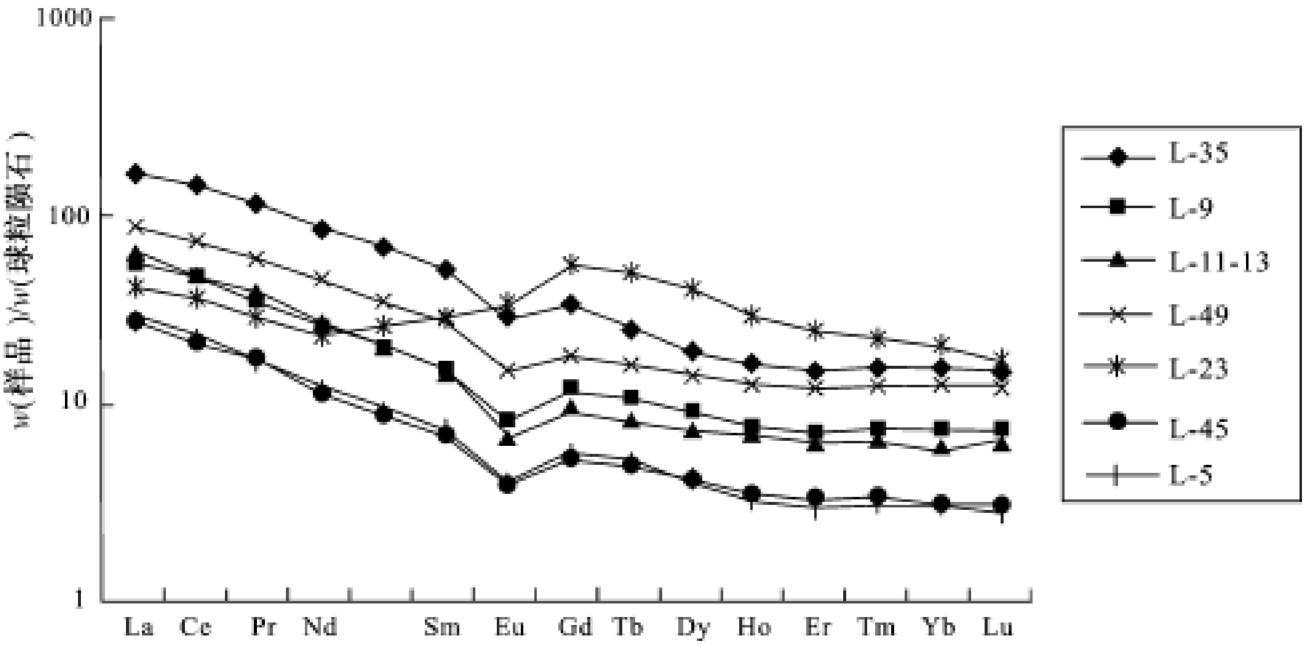


图 3-7　烂泥沟含铊金矿区岩矿石稀土分布模式

表 3-21　滥木厂铊矿区（C）及烂泥沟含铊金矿区（L）稀土元素分析数据表（$w_B/10^{-6}$）

样品号	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
95C-7B	砷铊矿石	14.12	33.84	5.08	19.83	3.19	0.81	2.42	0.35	1.79	0.34	0.84	0.13	0.79	0.12	10.62
96C-6	铊矿石	19.10	39.14	5.36	20.80	3.70	0.94	2.72	0.45	2.76	0.54	1.45	0.23	1.39	0.21	15.58
95C-1	砷铊矿石	47.72	123.6	16.04	60.45	11.75	2.98	8.93	1.29	6.64	1.22	3.03	0.47	2.67	0.38	30.88
95C-10B	砷铊矿石	5.88	12.71	1.74	6.75	1.13	0.23	0.73	0.10	0.56	0.12	0.31	0.05	0.28	0.04	3.47
95C-2B	砷铊矿石	3.75	8.58	1.26	4.17	0.79	0.17	0.57	0.09	0.50	0.10	0.29	0.05	0.28	0.05	3.18
95C-3	铊砷矿石	23.66	47.87	6.28	22.24	4.40	1.21	4.25	0.62	3.25	0.56	1.33	0.20	1.10	0.16	14.53
95C-5	砷铊矿石	27.85	68.93	8.52	34.80	8.15	1.37	7.84	1.40	9.58	1.82	5.45	0.90	5.75	0.85	48.04
96C-4	铊矿石	59.01	149.80	17.81	74.48	14.69	3.59	11.04	1.61	8.26	1.59	4.16	0.64	3.77	0.54	40.97
96C-3	粉砂岩	70.78	176.10	20.80	84.45	16.31	4.09	11.95	1.71	9.16	1.82	4.86	0.76	4.66	0.67	50.58

续表

样品号	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
96-5	粉砂岩	58.68	124.80	14.12	55.06	10.60	2.44	8.10	1.10	5.81	1.16	3.14	0.50	3.00	0.43	30.71
96C-2	粉砂岩	47.29	119.10	14.11	55.04	11.37	3.05	9.42	1.24	6.53	1.27	3.27	0.50	2.98	0.42	33.89
L-35	金铊矿石	52.46	117.00	13.88	51.87	10.28	2.10	8.87	1.23	6.23	1.21	3.29	0.53	3.35	0.50	32.88
L-9	金砷矿石	17.42	37.61	4.26	15.30	3.10	0.62	3.18	0.52	3.05	0.57	1.53	0.25	1.60	0.24	16.12
L-17	矿化岩石	36.24	71.29	8.55	31.56	5.73	1.04	4.74	0.76	4.47	0.88	2.44	0.38	2.39	0.37	24.39
L-44	金砷矿石	23.21	48.89	5.50	21.39	4.46	0.88	4.25	0.73	4.37	0.83	2.31	0.36	2.22	0.33	23.98
L-11-13	砷矿石	19.53	38.17	4.65	16.77	2.95	0.51	2.60	0.41	2.45	0.52	1.39	0.22	1.29	0.22	14.07
L-49	粉砂岩	26.58	57.91	7.00	27.11	5.31	1.12	4.73	0.78	4.68	0.95	2.65	0.42	2.71	0.42	26.88
L-23	汞金矿石	12.76	29.52	3.53	14.04	5.71	2.48	14.40	2.37	13.31	2.13	5.27	0.75	4.41	0.56	73.46
L-45	金砷矿石	8.47	16.89	2.10	7.01	1.36	0.28	1.40	0.23	1.34	0.25	0.69	0.11	0.65	0.10	7.39
L-5	汞富矿石	9.00	19.29	2.13	7.57	1.52	0.30	1.49	0.25	1.29	0.23	0.61	0.10	0.62	0.09	6.80

表3-22　滥木厂铊矿（C）和烂泥沟含铊金矿（L）岩石稀土元素各种参数表

样品号	样品类型	稀土元素总量 $w_B/10^{-6}$	轻比重	轻稀土元素 $w_B/\%$	中稀土元素 $w_B/\%$	重稀土元素 $w_B/\%$	轻斜率	重斜率	总斜率	铈异常	铕异常
95C-7B	砷铊矿石	94.27	4.42	87.1	10.6	2.2	2.8	2.5	12.1	0.96	0.89
96C-6	铊矿石	114.37	3.52	85.4	11.2	3.3	3.2	1.6	9.3	0.93	0.91
95C-1	砷铊矿石	318.05	4.73	86.3	11.4	2.3	2.6	2.7	12	1.08	0.89
95C-10B	砷铊矿石	34.1	5.02	88.4	9.4	2.2	3.3	2.1	14.2	0.96	0.77
95C-2B	砷铊矿石	23.83	3.66	86	10.8	3.2	3	1.6	9	0.95	0.77
95C-3	铊砷矿石	131.66	4.06	85.4	12.2	2.4	3.4	3.1	14.5	0.95	0.86
95C-5	砷铊矿石	231.25	1.83	76.5	16.5	7.1	2.1	1.1	3.3	1.08	0.52
96C-4	铊矿石	391.96	4.4	85.8	11.6	2.6	2.5	2.4	10.6	1.11	0.86
96C-3	粉砂岩	458.7	4.32	86.3	11	2.7	2.7	2.1	10.2	1.1	0.9
96-5	粉砂岩	319.65	4.92	87.4	10.1	2.4	3.5	2.2	13.2	1.04	0.81
96C-2	粉砂岩	309.48	4.2	85.5	11.9	2.6	2.6	2.6	10.7	1.11	0.9
L-35	金铊矿石	305.68	4.26	86.2	11	2.8	3.2	2.1	10.6	1.04	0.67
L-9	金砷矿石	105.37	2.89	83.6	12.4	4.1	3.5	1.6	7.3	1.05	0.6
L-17	矿化岩石	195.23	3.78	86.4	10.3	3.3	4	1.6	10.2	0.97	0.61
L-44	金砷矿石	143.71	2.65	82.7	13	4.4	3.3	1.5	7	1.04	0.62
L-11-13	砷矿石	105.75	3.56	86.3	10.3	3.4	4.2	1.6	10.2	0.96	0.56
L-49	粉砂岩	169.25	2.83	83.3	12.3	4.4	3.1	1.4	6.6	1.02	0.68
L-23	汞金矿石	184.7	0.58	53.8	36.3	9.9	1.4	2.6	2	1.06	0.84
L-45	金砷矿石	48.27	2.97	84.3	11.9	3.8	3.9	1.7	8.8	0.96	0.62
L-5	汞富矿石	51.29	3.47	85.4	11.4	3.2	3.7	1.9	9.8	1.06	0.61

表 3-23　滥木厂铊矿区（C）及烂泥沟含铊金矿区（L）微量元素分析表

样　号	名　称	Tl	As	Hg	Sb	Ag	Au	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	W
		$w_B/10^{-6}$						$w_B/\%$				$w_B/10^{-6}$
95C-7B	砷铊矿石	42500	79000	1910	1200	0.22	0.006	0.19	0.8	0.23	0.06	681.99
96C-6	铊矿石	21200	1	17.4	500	0.135	0.005	0.02	0.44	0.46	0.02	
95C-1	砷铊矿石	5300	11900	170	400	0.07	0.004	0.43	0.21	1.16	0.08	951.62
95C-10B	砷铊矿石	3700	339200	510	420	0.11	0.018	0.13	0.22	0.07	0.05	206.18
95C-2B	砷铊矿石	2400	502900	580	200	0.43	0.009	0.15	0.11	0.11	0.06	118.95
95C-3	铊砷矿石	500	250	120	120	0.43	0.008	0.40	0.6	0.91	0.07	222.04
95C-5	砷铊矿石	300	13900	12	50	0.38	0.004	1.16	17.2	1.73	0.07	103.09
96C-4	铊矿石	126	25	20.7	30	0.14	0.008	0.04	0.30	0.92	0.04	
96C-3	粉砂岩	5	65	2.4	20	0.41	0.008	0.01	0.34	0.19	0.04	
96-5	粉砂岩	2	10	19.2	20	0.081	0.028	0.03	0.29	0.64	0.03	
96C-2	粉砂岩	1.3	60	72	10	0.3	0.01	0.01	0.26	0.16	0.03	
L-35	金铊矿石	10.47	1500	32	71	0.8	5.4					
L-9	金砷矿石	4.19	238300	69	550	1.3	14.5					
L-17	矿化岩石	2.12	570	52	7	0.1	0.2					
L-44	金砷矿石	1.66	49800	260	750	0.7	10.8					
L-11-13	砷矿石	0.98	113900	2200	750	0.2	2.5					
L-49	粉砂岩	0.54	6	15	5	0.2	0.02					
L-23	汞金矿石	0.38	750	727800	360	1.2	4.4					
L-45	金砷矿石	0.001	171500	240	450	0.4	6.9					
L-5	汞富矿石	0.001	910	201900	25	1.1	2.8					

滥木厂铊矿石多元素相关系数表明，铊与汞、锑有正相关，而与钇、镧等稀土元素有明显的负相关，相关系数均大于 - 0.371（表 3-24）；而烂泥沟含铊矿石稀土和多元素分析与滥木厂铊矿石有明显差异，铊与砷、汞、锑有明显负异常，相关系数均大于 - 0.039，变化范围为 - 0.039～ - 0.280（表 3-25）。滥木厂铊矿石和烂泥沟含铊金矿石无论$(Eu/Yb)_N$和（$(Ce/Yb)_N$，亦无论 $w(Tl)/w(Hg)$ 和 $w(Tl)/w(As)$ 比值均有明显差别，前者明显大于后者（表 3-26）。滥木厂铊矿和烂泥沟含铊金矿的稀土元素配分曲线，除烂泥沟 L-23 汞金矿石外，其余均为富轻稀土元素的右倾斜曲线（图 3-6），但烂泥沟矿石 Eu 负异常较滥木厂铊矿石明显（图 3-7）。应指出的是，从烂泥沟含铊金矿区稀土元素配分模式中可看出，L-23 号样品与众不同，稀土元素配分模式曲线明显贫轻稀土元素，而相对富集重稀土元素。这是由于 L-23 号样品主要由硫化汞组成，其汞含量达 72.78%（表 3-23）几乎完全由辰砂矿物组成。

表 3-24　滥木厂铊矿区多元素相关系数表(n = 11)

	Tl	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Au	Ag	Sb	Hg	As	Y	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Nd
La	-0.417	-0.298	0.200	-0.100	-0.205	0.153	-0.137	-0.530	-0.517	-0.667	0.838	0.703	0.724	0.757	0.784	0.838	0.825	0.908	0.953	0.970	0.975	0.98
Ce	-0.411	-0.250	0.203	-0.083	-0.182	0.065	-0.119	-0.510	-0.493	-0.642	0.857	0.720	0.740	0.774	0.802	0.858	0.847	0.930	0.971	0.990	0.993	0.99
Pr	-0.374	-0.206	0.226	-0.085	-0.160	0.006	-0.131	-0.467	-0.470	-0.662	0.853	0.713	0.733	0.768	0.797	0.855	0.847	0.931	0.970	0.993	0.992	0.99
Nd	-0.371	-0.228	0.220	-0.068	-0.164	0.002	-0.124	-0.470	-0.465	-0.650	0.865	0.729	0.749	0.782	0.810	0.866	0.856	0.937	0.972	0.991	0.995	
Sm	-0.419	-0.204	0.277	0.012	-0.092	-0.017	-0.285	-0.521	-0.505	-0.654	0.901	0.780	0.798	0.829	0.855	0.904	0.896	0.963	0.989	0.986		
Eu	-0.388	-0.238	0.166	-0.134	-0.213	-0.025	-0.094	-0.483	-0.474	-0.641	0.830	0.677	0.699	0.735	0.768	0.831	0.823	0.916	0.963			
Gd	-0.455	-0.151	0.370	0.125	0.024	-0.050	-0.022	-0.563	-0.536	-0.691	0.938	0.836	0.852	0.880	0.902	0.943	0.940	0.987				
Tb	-0.451	-0.086	0.482	0.267	0.160	-0.124	0.216	-0.562	-0.550	-0.697	0.975	0.904	0.916	0.937	0.953	0.980	0.980					
Dy	-0.447	-0.038	0.577	0.447	0.319	-0.171	0.080	-0.565	-0.559	-0.683	0.994	0.967	0.974	0.985	0.992	0.998						
Ho	-0.446	-0.081	0.539	0.432	0.284	-0.141	0.076	-0.570	-0.558	-0.672	0.998	0.970	0.977	0.987	0.994							
Er	-0.442	-0.068	0.570	0.520	0.353	-0.141	0.106	-0.569	-0.550	-0.639	0.993	0.991	0.994	0.999								
Tm	-0.437	-0.053	0.589	0.559	0.389	-0.141	0.115	-0.563	-0.545	-0.623	0.987	0.996	0.998									
Yb	-0.422	-0.050	0.589	0.598	0.417	-0.145	0.139	-0.551	-0.528	-0.604	0.978	0.995										
Lu	-0.413	-0.041	0.600	0.621	0.437	-0.155	0.150	-0.543	-0.521	-0.595	0.971											
Y	-0.421	-0.108	0.503	0.428	0.265	-.0145	0.099	-0.554	-0.540	-0.672												
As	-0.029	0.194	-0.474	-0.156	-0.112	0.156	0.175	0.143	0.332													
Hg	0.820	0.272	-0.376	-0.153	-0.077	-0.114	-0.026	0.880														
Sb	0.949	0.191	-0.270	-0.180	-0.075	-0.245	-0.287															
Ag	-0.221	0.266	-0.019	0.306	0.297	-0.362																
Au	-0.282	-0.401	-0.300	-0.279	-0.384																	
MgO	-0.123	0.684	0.809	0.902																		
CaO	-0.137	0.344	0.707																			
K_2O	-0.257	0. 483																				
Na_2O	-0.005																					

表 3-25　烂泥沟含铊金矿区多元素相关系数表($n = 9$)

	Tl	Au	Ag	Sb	Hg	As	Y	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce
La	0.818	-0.188	-0.281	-0.378	-0.367	-0.401	0.145	0.588	0.469	0.418	0.342	0.278	0.162	0.198	0.282	0.481	0.892	0.992	0.995	0.995
Ce	0.849	-0.157	-0.213	-0.387	-0.326	-0.407	0.184	0.617	0.504	0.453	0.377	0.314	0.201	0.241	0.328	0.527	0.918	0.998	0.999	
Pr	0.839	-0.187	-0.240	-0.398	-0.323	-0.412	0.188	0.620	0.507	0.456	0.382	0.319	0.205	0.244	0.331	0.530	0.918	0.999		
Nd	0.826	-0.192	-0.233	-0.399	-0.299	-0.438	0.220	0.650	0.538	0.488	0.413	0.350	0.236	0.274	0.358	0.555	0.931			
Sm	0.772	-0.164	-0.027	-0.373	0.053	-0.526	0.551	0.857	0.793	0.759	0.703	0.657	0.566	0.602	0.672	0.820				
Eu	0.443	-0.142	0.254	-0.260	0.296	-0.529	0.918	0.940	0.967	0.969	0.961	0.953	0.926	0.946	0.973					
Gd	0.275	-0.102	0.336	-0.157	0.748	-0.466	0.978	0.887	0.947	0.964	0.975	0.984	0.983	0.994						
Tb	0.177	-0.096	0.343	-0.121	0.792	-0.454	0.994	0.868	0.937	0.958	0.976	0.989	0.997							
Dy	0.119	-0.098	0.320	-0.094	0.798	-0.443	0.999	0.865	0.935	0.957	0.978	0.991								
Ho	0.194	-0.132	0.248	-0.129	0.718	-0.483	0.990	0.923	0.972	0.986	0.997									
Er	0.233	-0.143	0.206	-0.152	0.664	-0.506	0.977	0.950	0.987	0.996										
Tm	0.301	-0.140	0.183	-0.177	0.602	-0.516	0.955	0.973	0.997											
Yb	0.341	-0.144	0.164	-0.213	0.552	-0.526	0.932	0.986												
Lu	0.412	-0.181	0.053	-0.240	0.412	-0.538	0.862													
Y	0.090	-0.114	0.302	-0.090	0.801	-0.446														
As	-0.039	0.700	0.163	0.626	-0.336															
Hg	-0.280	-0.122	0.526	-0.063																
Sb	-0.182	0.613	0.094																	
Ag	0.193	0.598																		
Au	0.250																			
Tl																				

表3-26　滥木厂铊矿区（C）及烂泥沟（L）含铊金矿区若干比值表

样品号	样品名称	比值			
		$(Eu/Yb)_N$	$(Ce/Yb)_N$	$w(Tl)/w(Hg)$	$w(Tl)/w(As)$
95C-7B	砷铊矿石	2.92	11.08	22.2513048	0.5379747
96C-6	铊矿石	1.92	7.28	1218.3908691	23555.5566406
95C-1	砷铊矿石	3.17	11.97	31.1764698	0.4453782
95C10-B	砷铊矿石	2.34	11.74	7.2549019	0.0109080
95C-2B	砷铊矿石	1.73	7.93	4.1379309	0.0047723
95C-3	铊砷矿石	3.13	11.26	4.1666665	2.0000000
95C-5	粉砂岩	0.68	3.10	25.0000000	0.0215827
95C-4	铊矿石	2.71	10.28	6.869565	5.0400000
95C-3	粉砂岩	2.50	9.77	2.0833333	0.0769231
95C-5	粉砂岩	2.31	10.76	0.1041667	0.2000000
95C-2	粉砂岩	2.91	10.34	0.0180556	0.0216667
滥木厂矿区平均值		2.40	9.64	12.2491189	0.8350206
L-35	金铊矿石	1.78	9.03	0.3271875	0.0069800
L-9	金砷矿石	1.10	6.08	0.0607246	0.0000176
L-17	矿化岩石	1.24	7.72	0.0407692	0.0037193
L-44	金砷矿石	1.13	5.70	0.0063846	0.0000333
L-11-13	砷矿石	1.12	7.65	0.004455	0.0000086
L-49	粉砂岩	1.18	5.53	0.0360000	0.0900000
L-23	汞金矿石	1.60	1.73	0.0000005	0.0005067
L-45	金砷矿石	1.22	6.72	0.0000042	0.0000000
L-5	汞富矿石	1.38	8.05	0.0000000	0.0000011
烂泥沟矿区平均值		1.31	6.47	0.0523907	0.0112518

第三节　铊成矿模式与找矿

一、铊矿床生物成矿初探

(一) 生物成矿研究现状

生物成矿作用主要指生物在新陈代谢过程中对特定元素的吸收、富集和生物残骸骨架堆积成矿及金属储集。金属，特别是有色金属的生物成矿是矿床学、古生物学、生物学、海洋学和生命科学等领域长期关注和奋力探索的关键课题之一。迄今为止，国内外关于生物成矿研究，虽已取得很大进展，有不少论著发表，但多侧重于铁、锰、磷、金、钒、铅和锌等矿种的菌藻生物成矿研究上，多侧重有机质和成矿的间接证据研究上。直接研究古生物，特别是微古生物与铊矿床的生物成矿在国内外都是首开先河。

（二）两种生物成因的铊矿石

1. 同生沉积生物铊矿石

在海水（湖水）沉积物沉积的同时，生物活体和死亡残骸不同程度地摄取和富集了 Hg、Tl、As、S 等成矿元素，后沉积在海底或湖底，经沉积成矿（成岩）形成赋铊矿层，并形成同生沉积铊矿石。同生沉积铊矿石，呈条带状、层纹状和纹理状构造（图版 III-1，III-2）保留地层混杂岩的产出特点，与赋矿地层产状一致。矿石矿物颗粒细小，多小于 1mm，呈浸染状，细碎结构。矿石中含丰富的生物化石，矿石中铊含量高低与生物化石多少密切相关，生物越多，铊含量越高。化石中铊含量一般比周围岩石高出两个数量级，在滥木厂富铊矿石中几乎所有生物化石都含铊，有的生物化石已完全变成红铊矿矿物。

2. 后成改造生物铊矿石

在同生沉积生物铊矿石形成后，在地质构造活动和热液作用驱动下，使同生沉积生物铊矿石遭受改造，使其中铊活化，迁移，并充填交代赋矿岩和赋矿层中的生物化石和岩矿石形成后成改造生物成因铊矿石。后成改造生物铊矿石，具有粒状、碎屑状、斑杂状结构，呈碎屑状、条带状、角砾状等构造。后成改造生物铊矿石中仍然可见到生物化石和生物化石碎屑。每每出现富集生物化石和生物化石碎屑的矿石都是富铊矿石，在南华铊矿床和滥木厂铊矿床都是如此。

后成改造生物铊矿石中，几乎见不到同生沉积生物铊矿石中保留完好的生物化石外貌和生物躯体内部组织遗迹。在滥木厂铊矿床后成改造生物铊矿石中可见到红铊矿呈红色斑点和细脉状充填在欧姆贝化石中，婉如丹顶鹤头上的红点（图版 III-3）；在南华铊矿床中可见到同生沉积生物铊矿石受后期构造活动影响形成微型褶曲构造（图版 III-4）。

（三）铊矿石中生物化石铸型

在同生沉积生物铊矿石中，微古生物（化石）完全被红铊矿和辰砂等矿物替代，只是

表 3-27　呈生物假象红铊矿的古生物化石

类　别	中文名称	拉丁学名	时　代
有孔虫	古盘虫（未定种）	*Archaeodiscus* sp.	C～P
	新盘虫（未定种）	*Neodiscus* sp.	P
	始瘤虫（未定种）	*Eotuberitina* sp.	C.P
	半凹多盘虫	*Multidiscus semiconcavus* Wang	P_2
	格涅茨虫（未定种）	*Geinitzina* sp.	P - T_1
	舌形虫（未定种）	*Lingulina* sp.	P_2 至现代
	厚壁虫（未定种）	*Pachyphloia* sp.	P
	节房虫（未定种）	*Nodosaria* sp.	C 至现代
	多盘虫（未定种）	*Multidiscus* sp.	P_{1-2}
	半结线虫（未定种）	*Hemigordius* sp.	P_2
	古纺锤（未定种）	*Palaeofusulina* sp.	P_2
	南岭（未定种）	*Nanlingella* sp.	P_2
苔藓	多孔苔藓虫（未定种）	*Polypora* sp.	P
	窗孔苔藓虫（未定种）	*Fenestella* sp.	P
	苔藓虫根须碎片	Bryozoans fragment	P_2
海绵	钝管海绵类碎片	Amblysiphonelloids fragment	P_2
腕足	欧姆贝（未定种）	*Oldhamina* sp.	P_2

分析单位：中国科学院南京地质古生物研究所。

在矿物形态和外貌上还保留有微古生物躯体轮廓和部分内部组织特点。在此，我们称这些保留微古生物特征的天然矿物为生物化石铸型，即有孔虫生物等（图版III-5，6）。已确切鉴定生物化石铸型仅滥木厂铊矿石中就有17种（表3-27），其中主要为有孔虫类化石，次为苔藓虫类化石，少量的钝管海绵碎片和欧姆贝等。

（四）铊矿石硫铊比值（表3-28）

表3-28　不同成因红铊矿的硫铊比值

矿床名称		中国滥木厂铊矿床		希腊阿尔察锑砷矿床	美国内华达卡林金矿床
矿物成因		生物成因（张宝贵等，2000）(2)	热液成因（陈代演，1989）(8)	热液成因（张守范，1957）	热液成因（陈代演，1989）(5)
S	w_B/%	19.30	18.12	18.7	18.8
Tl		59.29	59.08	59.4	59.5
As		21.35	21.81	21.9	21.6
合计		99.94	99.01	100	99.9
w(S)∶w(Tl)		0.33	0.31	0.31	0.31

＊圆括号内数字为样品数。

（五）铊矿石中有机组分

对采自南华铊矿床的试样（NH-8，NH-63，NH-66）和滥木厂铊矿试样（95C-10A，95C-2A，95C-7B）进行了有机组分分析。分析结果表明，两矿床铊矿石均富有机组分。干酪根含量为0.21%～0.44%，总烃变化为0.9～1.9mg，相当于（900～1900）$\times 10^{-6}$。两矿床矿石中有机抽提物及族组分分离结果列于表3-29。

表3-29　滥木厂铊矿和南华铊矿床矿石有机抽提物及族组分分离表

样号	矿石名称	Corg/%	岩矿石用量/g	氯仿沥青（A）/mg	抽提率/10^{-6}	族组分：饱和烃	芳烃	非烃	沥青	总烃/mg	非烃+沥青/mg	溶于有机抽提液中硫的量/g	脱硫用自然汞的量/ml
NH-8	铊矿石	0.25	162.734	4.2	25.809	1.10	0.50	1.87	0.73	1.60	2.60	0.23	3
NH-63	铊矿石	0.21	153.627	6.8	44.263	1.10	0.80	3.70	1.20	1.90	4.90	0.20	3.5
NH-66	铊矿石（半风化）	0.31	171.718	6.0	34.941	0.90	0.20	2.30	2.60	1.10	4.90	0.33	2.5
95C-10A	铊矿石	0.22	163.831	3.1	18.922	0.80	0.10	0.96	1.24	0.90	2.20	0.25	2.0
95C-2A	铊矿石	0.44	186.540	3.3	17.691	1.0	0.20	0.80	1.30	1.20	2.10	0.41	3.0
95C-7B	铊矿石	0.23	143.345	2.5	17.440	0.80	0.30	0.60	0.80	1.10	1.40	0.25	2.5

分析单位：中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点开放研究实验室。

（六）铊矿石硫同位素组成

南华铊矿床硫同位素组成，$\delta^{34}S$ 变化范围为 -21.04‰～-33.38‰，其平均值为 -27.20‰（表3-30）。无论是雄黄（AsS），亦无论是石膏［Ca（SO_4）·$2H_2O$］和淬利盐

($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 的硫同位素组成分馏均不明显，故 $\delta^{34}S$ 平均值 -27.20%相当总硫浓度。硫同位素组成明显富轻硫，除与沉积环境有关外，更与生物硫参与成矿有密切关系。从矿床中出现同生沉积生物铊矿石和后成改造生物铊矿石的硫铁比值（1.18）大于热液成因黄铁矿的硫铁比值（1.15），说明生物成因黄铁矿中有有机硫即生物成因硫的存在（表 3-30）。

表 3-30　南华铊矿床硫同位素组成及黄铁矿硫铁比值

编　号	矿　物	$\delta^{34}S$/‰（±0.2）	黄铁矿成因	
			生物成因	热液成因
840724	雄　黄	-23.05		
840725	雄　黄	-23.05	w(Fe) 45.79%	w(Fe) 46.6%
840726	雄　黄	-29.91		
840727	雄　黄	-23.31	w(S) 53.98%	w(S) 53.4%
840728	雄　黄	-23.22		
840729	雄　黄	-22.36	w(S)∶w(Fe) = 1.18	w(S)∶w(Fe) = 1.15
840730	雄　黄	-24.82		
840735	雄　黄	-23.05		
95061	雄　黄	-32.87		
95062	雄　黄	-32.77		
95063	雄　黄	-27.87		
95064	雄　黄	-24.78		
95065	雄　黄	-32.93		
95066	雄　黄	-34.57		
95067	雄　黄	-33.38		
95068	雄　黄	-26.80		
840738	石　膏	-21.04		
95069	石　膏	-31.33		
95070	石　膏	-22.17		
95090	泻利盐	-31.64		
95091	泻利盐	-26.25		
平　　均		-27.20		

分析者：中国科学院地球化学研究所矿床开放研究实验室，冯家毅，耿龙年。

（七）铊矿石中有机砷

砷是一种变价元素，具有亲石性，更具亲硫性。它与硫的地球化学性质极其相近，尤其在低温成矿条件下，其性质更是相近。它与硫一样参与生物组织，是生物体必需的微量元素，与硫一样有有机砷参与生物成矿。由于砷和硫地球化学性质的相近，当有机硫参与成矿时，必然会有有机砷不同程度地参与成矿。在有机成矿时，有机砷和有机硫结合（化合）形成矿物的配位体较无机硫和无机砷形成矿物或络合物更为优先和有利。

在滥木厂和南华铊矿床的生物成矿作用过程中，已证实生物、有机硫参与成矿，特别是参与含铊砷矿物的成矿。无疑在生物成因的硫砷矿物中有有机硫，也必然会有一定量的有机砷。如滥木厂铊矿床中的红铊矿（$TlAsS_2$）中有有机硫，也必然会有有机砷；又如南华铊矿床中的雄黄（AsS）硫同位素组成具有生物硫特点，硫砷铊铅矿（$PbTlAs_5S_9$）也想必会有一定量的有机硫和有机砷存在。

砷和硫在地球化学性质上的极其相似和在低温成矿上形影不离的特点，迫使我们推测在一些低温砷（雄黄和雌黄）、汞矿床，包括最早在地中海沿岸发现铊矿物的砷汞和锑砷矿床，它们的成矿应会有一定数量的有机硫和有机砷参与矿物和成矿之中。而且硫（磺盐）类矿物和硫砷化物是有机硫和有机砷最易参与的场所。迄今为止，世界上共发现 48 种矿物，其中硫盐类矿物居首位 33 种，次为硫砷化物 7 种，就说明有机硫和有机砷参与它们之中成矿是完全有条件的。由于人们长期受无机岩浆热液成矿论一统天下的禁锢，加之分析测试手段所限，不敢涉入这有机生物成矿的领域。通过对滥木厂和南华两个铊矿床生物成矿的研究和认识想必会是打破岩浆热液成矿一统天下的叩门砖。

二、南华砷铊矿床地质产状与成矿模式

（一）矿区地质概述

矿区位于华南地台滇东凹陷褶皱带东偏南西部分，近马龙河褶皱带（图 3-8）。矿区附

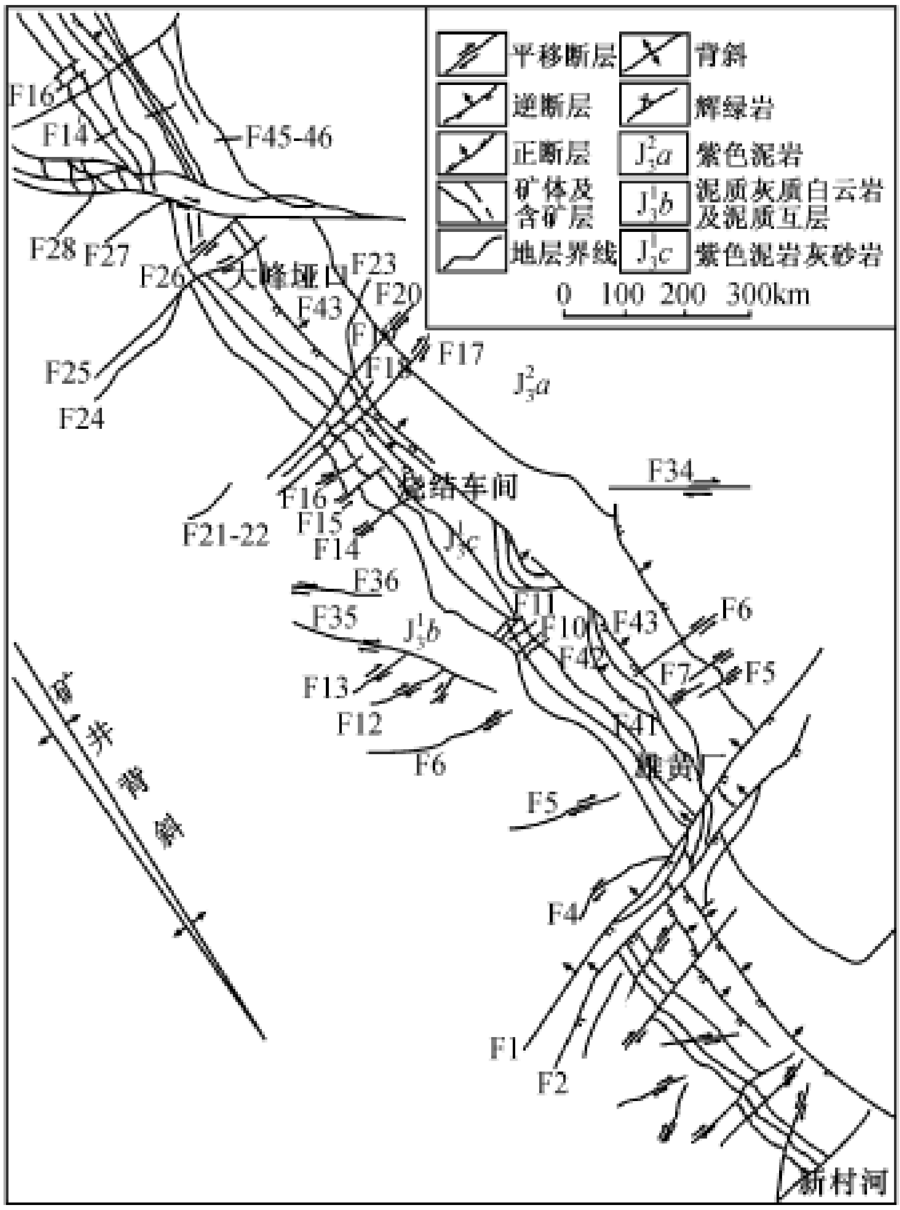


图 3-8　雄黄厂矿段地质图

近构造受红河大断裂的影响，构造线呈北北西方向，褶皱为复式背斜，轴面多向南西倾。背斜西翼较缓且多次级褶皱，东翼陡且呈单斜状。褶皱可能为燕山四幕的产物。断裂较大者有北西、北东和北西西三组，控制了区内的水系。马龙河逆断层纵贯全区，北东走向的横断层与矿化关系密切。区内无大的侵入体，仅见少数时代不明的辉绿岩墙侵入上述断裂。(张忠等，1992)。矿区地质景观见图版 III-7。

矿区"赋矿地层"由下至上有打腊段（$J_3^1 b$)、雄黄厂段（$J_3^1 c$）和那阮段（$J_3^2 a$)。前者韵律性明显，每一韵律层自下而上粒度由粗变细，从砂岩、粉砂岩开始，以泥岩告终，属于典型陆源碎屑岩层，厚 242m；后者为暗紫红色泥岩、粉砂质泥岩夹灰紫色薄层状泥质粉砂岩和细砂岩，厚 62m。雄黄厂段，俗称"黄层"是砷铊矿床的主要赋矿层。总厚 285m。由下至上各分层岩性特点如下。

$J_3^1 c_1$：灰色薄层泥质钙质石英粉砂岩与厚层粉砂质钙质泥岩互层，含少许黄铁矿晶体，厚 11～15m。

$J_3^1 c_2$：是主要的含矿层，砷铊主矿层产于其中上部。由黑灰色泥质白云岩、白云质泥质灰岩与白云质泥岩互层，含叶肢介、双壳类、腹足类及鱼化石。岩性较稳定，厚 25～28m。

$J_3^1 c_3$：上部为厚层状钙质白云质泥岩夹薄层白云质泥灰岩；下部为灰色薄层泥质白云质灰岩、泥质灰岩和碳质泥质白云质灰岩互层，厚 35～54m。

$J_3^1 c_4$：中上部为深灰色中厚层钙质泥质白云岩及白云质泥岩夹钙质白云质泥岩，见生物碎屑，含腹足类及叶肢介化石；下部为黑色薄层泥质白云质炭质灰岩和白云质泥岩，含生物碎屑，厚 11～21m。

$J_3^1 c_5$：上部为灰色厚层钙质白云质泥岩和白云质泥岩，夹不稳定白云质灰岩；下部为灰色厚层钙质白云质泥岩与薄层泥质白云岩、白云质泥质灰岩互层，含生物碎屑，厚 24～50m。

$J_3^1 c_6$：上部自下而上依次为灰色炭质页岩和薄层白云质泥质灰岩、灰色厚层泥岩、粉砂质钙质泥岩夹细砂岩；下部自下而上依次为黑灰色白云质炭质灰岩、灰色白云质泥岩夹薄层钙质泥质白云岩，厚 19～33m。

$J_3^1 c_7$：上部为灰绿色厚层泥岩或钙质粉砂质泥岩；下部为灰色含粉砂质泥岩，夹不稳定泥质白云质灰岩，厚 45～50m。

$J_3^1 c_8$：下部为紫红色粉砂质泥岩，夹薄层泥质钙质白云岩、白云质泥岩、细粒石英砂岩；上部为含白云质钙质泥岩、粉砂质泥岩，含生物碎屑，厚 19～35m。

砷铊矿体赋存于黑灰色细层纹状炭质泥质白云岩、炭质泥质灰岩和白云质泥岩即混杂岩 (hybrid sedimentary complex) 相变带部位（张宝贵等，1996)。矿化比较连续，长达 650～850m，矿化多层，仅雄黄厂段就见 15 个小矿化层。矿体呈脉状、透镜状和似层状，分布与地层走向一致。矿体沿走向有膨胀和收缩现象，最大含矿层沿走向长 800m，厚 1.02～1.10m。矿床中发现四种铊矿物：辉铁铊矿（$TlFe_2S_3$)、硫砷铊铅矿（$PbTlAs_5S_9$)、硫砷铊矿 [Tl，Pb]$_3$AsS 和铊黄铁矿 [(Fe，Tl)（S，As_2)]。后者为黄铁矿结构，铊置换铁，砷置换硫，铊含量为 5.14%～8.65%，砷含量为 4.59%～6.96%，共生和伴生矿物主要有雄黄、雌黄、镁毒石、石膏、泻利盐（张忠等，1994)。

（二）岩矿石中碱金属和碱土金属地球化学

1. 铊在岩矿石中含量和变化

在远离矿区的围岩中，铊含量为 0.33×10^{-6}（7 个样品平均值），比沉积岩克拉克值（0.83×10^{-6}）低；近矿岩石铊含量为 0.82×10^{-6}（10 个样品平均值）；矿石中铊含量 759.01×10^{-6}（98 个样品平均值）比雄黄中铊含量 191.38×10^{-6}（8 个样品平均值）高近 4 倍。铊在岩矿石中含量变化受岩性控制非常明显，在单一较纯岩性的岩石中不利于铊、砷、银、硫等矿化和富集，而在混杂岩，特别是碳质混杂岩是最有利铊、砷等富集的岩性。铊、砷在碳质混杂岩中含量均比非碳质岩石中铊和砷含量高，可高达几百倍（表 3-31）。砷和铊在岩矿石中富集与地层中生物富集和有机质含量高有明显关系（涂光炽等，1994）。

表 3-31　岩矿石化学成分及微量元素含量

化学成分		非碳质混杂岩				碳质混杂岩			
		粉砂质泥岩	钙质粉砂质泥岩	粉砂质泥岩	粉砂质泥岩	碳质泥质灰岩	碳质泥质白云岩	碳质泥质灰岩	碳质泥质灰岩
SiO_2	$w_B/\%$	64.52	58.64	63.97	67.87	19.21	16.52	18.80	17.90
TiO_2		0.56	0.47	0.56	0.51	0.07	0.10	0.05	0.07
Al_2O_3		16.63	13.98	16.87	15.67	4.82	5.41	2.17	0.72
Fe_2O_3		5.52	4.66	5.06	5.13	0.40	2.92	0.28	1.86
FeO		0.52	0.49	0.67	0.69	0.51	-	0.83	0.58
MnO		0.07	0.15	0.08	0.04	0.03	0.058	0.04	0.04
MgO		0.16	0.13	0.16	0.11	0.63	14.97	0.80	0.72
CaO		0.52	2.07	0.61	0.26	10.65	22.83	13.99	12.20
Na_2O		0.35	0.14	0.37	0.24	1.30	0.19	0.35	0.11
K_2O		2.48	1.89	2.54	2.07	0.31	0.77	0.13	0.29
H_2O^+		6.20	11.06	4.10	3.57	33.64	1.01	29.25	29.12
H_2O^-		0.01	2.17	1.22	0.58	1.31	0.39	0.83	0.01
P_2O_5		0.34	0.65	0.27	0.48	2.23	0.10	2.43	1.74
CO_2		-	1.37	-	-	5.70	31.94	6.89	6.06
S		1.21	1.30	2.58	1.85	15.76	2.46	14.11	17.08
As	$w_B/10^{-6}$	100	50	75	910	24500	-	83100	106.900
Tl		7	4	8	3	1889	410	2161	3379
Hg		3.8	2.5	2.4	2.8	3.5	-	0.70	1
Sb		15	25	15	20	200	-	10	150
Au		40	7	12	5	0.6	-	<0.5	1.6
Ag		68	473	122	67	41000	-	2500	3400
合　计		99.09	99.17	99.06	99.07	99.02	99.07	99.26	99.19

注：分析单位为中国科学院地球化学研究所分析测试中心。

2. Sr、Ca 和 As 在岩矿石中含量和变化

Sr 和 Ca 的含量从围岩到矿石分别下降了 85.9% 和 91.7%（表 3-32），表明 Sr、Ca 仅在碳酸盐中共生，而且反映在成矿过程中有大量碳酸盐的溶解，使成矿溶液由酸性向中性转变，酸度降低。表 3-32 中碳质混杂岩应是成矿过程中碳酸盐岩被交代和溶解后的残余岩矿石，被交代的碳酸盐组分主要由成矿组分和粘土矿物所替代，故“碳质混杂岩”不仅是砷铊矿石，并且含有不同程度的水，有的可高达 35%。

表 3-32　岩矿石中 As、Sr、Ca 含量

含量	w(Sr)/ 10^{-6}	w(As)/ %	w(Ca)/ %	w(AsS)/ %	w($CaCO_3$)%
赋矿岩(15)	843	0.0054	30.05	0.077	75.12
矿石(20)	118.67	15.33	2.48	21.89	6.2

注：分析者为成都理工学院三系侯新生，马英杰。

从野外水样中 As 和 Tl 的相关性也证明 As 和 Tl 之间具成因关系，进而推测铊和砷在成矿溶液中可共同迁移。挪威 Nord Tr ndelag 地区钻孔水中铊含量为 $0.02\times10^{-9}\sim0.12\times10^{-9}$（Banks et al.，1995）；南华砷铊矿区泉水中铊含量 $0.078\times10^{-9}\sim0.45\times10^{-9}$，铊成矿时溶液中铊富集 103 倍。由此可见铊成矿作用是能够进行的，且成矿溶液有较强的酸性。

3. 岩矿石中 K、Rb、Cs、Ba、Na、Tl 的分布特征

砷铊矿石中不仅亲硫元素 As 和 Tl 富集成矿，而且亲石元素也不同程度富集（表 3-33）。矿区地层岩石与砂岩、碳酸盐岩克拉克值相比富集 Cs 和 Ba，但比粘土岩低。紫红

表 3-33　K、Rb、Cs、Ba、Na、Tl 在围岩矿石中含量特征

来源	岩　性	w(K)/%	w(Rb)/10^{-6}	w(Cs)/10^{-6}	w(Ba)/10^{-6}	w(Na)/%	w(Tl)/10^{-6}	w(K)/w(Rb)	w(Rb)/w(Cs)	w(K)/w(Ba)	w(K)/w(Na)	w(K)/w(Tl)
矿区	粉砂岩	0.745	41	2.9	204	0.126	0.1	182	14.1	36.5	5.91	7.45×10^4
	围岩	0.356	14.4	1.7	178.5	0.44	0.26	247	8.5	19.9	0.81	1.37×10^4
	矿石	3.465	29.8	24.7	572.0	0.66	864	1152	1.2	60.1	5.2	39.78
克拉克值	砂岩	1.07	60	0.5	50	0.33	0.82	178	120	214	3.24	1.3×10^4
	碳酸盐岩	0.27	3	0.5	10	0.04	0.05	900	6	270	6.75	5.4×10^4
	粘土	2.5	110	6	2300	4.0	0.8	227	18	10.9	0.62	3.1×10^4
	砂岩 + 粘土	1.64	81.24	1.73	339.1	1.15	0.81	202	47	48.36	1.43	2.0×10^4

注：分析者为成都理工学院三系侯新生，马英杰。

色粉砂岩和围岩的 w(K)/ w(Rb)、w(Rb)/ w(Cs)、w(K)/ w(Ba)、w(K)/ w(Tl) 比值与粘土相近，泥岩（粘土）中的 K、Rb、Ba、Ca 可能是成矿溶液的来源，因为砷铊矿石中有碱金属和碱土金属的富集。其中铯就是富集的例子。铯离子半径大，它在低于 300℃温度下是不活泼的，只有矿物表面的 Cs 能被交换，晶格内的 Cs 是不能被交换的（Goguel.，1983)。这有助于说明在成矿时热液淋滤含矿层岩石，特别是泥质岩（粘土）矿物表面吸附的 Cs，故 Cs 可作为低温砷铊矿床的指示元素，为铊的富集机理和来源提供了线索。

综上所述，南华砷铊矿床中相对富集 Ag、Au、As、Tl、K、Cs、Ba 和 Na。这些元素属碱金属和碱土金属元素组和亲硫元素组，这说明在成矿溶液中亲硫元素和亲石元素是同时存在的，共同参与成矿作用，在特定的条件，只不过是更有利于砷铊的成矿。从表 3-34 岩矿石微量元素中子活化分析表中雄黄与层纹状泥质灰岩，紫红色粉砂岩元素含量比值就可明显看出，南华砷铊矿床是相对富集碱金属和碱土金属的低温改造型砷铊矿，即早期沉积预富集，后期改造成矿。

表 3-34　岩石、矿石微量元素的中子活化分析结果（$w_B/10^{-6}$）

元素	紫红色粉砂岩	层纹状泥质灰岩	硅质白云岩	砷铊矿石	雄黄矿物	雄黄矿物/砷铊矿石	雄黄矿物/层纹状泥灰岩	雄黄矿物/紫红色粉砂岩
Sc	7.71	3.53	3.23	4.36	0.02	4.6×10^{-3}	5.7×10^{-3}	2.6×10^{-3}
Cr	99	16	21	30	4	0.13	0.25	0.04
Co	14.9	3.6	3.6	24.8	1.3	0.05	0.36	0.09
Ni	61	<5	14	100	130	1.30	52	2.13
Zn	38	33	21	12591	6908	0.56	209	182
Rb	41	8	26	30	5	0.17	0.62	0.12
Sr	<40	995	691	79	152	1.92	0.15	7.6
Cs	2.9	1.3	2.2	24.7	1.5	0.06	1.15	0.52
Ba	204	277	115	572	54	0.09	0.19	0.26
Zr	179	50	30	256	46	0.18	0.92	0.26
Hf	7.0	0.5	0.8	0.9	0.1	0.11	0.2	0.01
Ta	0.8	0.27	0.25	0.36	0.04	0.11	0.15	0.05
Th	8.03	2.91	2.65	4.89	0.11	0.02	0.04	0.01
U	2.48	20.71	1.36	2.42	6.31	2.63	0.3	2.54
Sb	1.0	0.8	0.5	2.0	9.7	5	12.12	9.7
Ag	0.3	0.1	0.3	52.0	153.1	2.94	1531	510
Au	4.8×10^{-3}	$<0.1\times10^{-3}$	2.1×10^{-3}	119×10^{-3}	13.3×10^{-3}	0.11	266	2.77
Se	0.4	0.1	<0.1	0.90	0.3	0.33	3	0.75
As	6.4	100	8.9	14.7×10^{4}	45.6×10^{4}	3.1	4555	71172
Tl	0.1	0.7	0.1	863.6	401.2	0.45	573	8636
K	7.45×10^{3}	2.50×10^{3}	5.08×10^{3}	3.44×10^{4}	2.26×10^{4}	0.67	9.03	3.03
Na	1.26×10^{3}	1.00×10^{4}	1.97×10^{3}	6.60×10^{3}	1.65×10^{3}	0.25	0.16	1.31
Ca	2.70×10^{3}	27.8×10^{4}	32.3×10^{4}	7.10×10^{3}	5.20×10^{3}	0.73	0.02	1.92
Fe	3.32×10^{4}	1.25×10^{4}	1.05×10^{4}	3.67×10^{4}	950	0.026	0.08	0.03

注：分析单位为成都理工学院。

（三）砷铊矿床成矿模式

南华砷铊矿床成矿模式按成矿作用可将其分为沉积生物预富集期、改造成矿期和表生贫化期 3 个成矿期（张忠等，1995）。

1. 沉积生物预富集期

该期中不仅物理化学富集起重要作用，生物化学富集也起重要作用，故又将该期称生物化学预富集期。该期从矿源层淋滤出来的成矿物质，包括 As、Tl、Pb、Zn、Ag、Au 等亲硫元素，也包括 K、Na、Ca、Mg、Rb、Cs 等亲石元素。与此同时，湖盆中生物大量繁殖、丰富的生物和生物遗体及其有机质选择摄取和吸附卤水中各种物质，形成了矿物颗粒细小的雄黄、雌黄、石英、白云石和方解石的矿物组合。形成温度小于 100℃。随成岩成矿过程的进行，湖盆沉积物或含矿层预富集了成矿物质，使 As、Tl、Pb、Au、Ag 和有机质等分散在矿源层中，为砷铊矿床形成奠定了物质基础。该成矿期亲石和亲硫元素没有明显分离，赋矿层含丰富的生物化石和有机质，并呈现层纹状和条带状构造。砷矿物以细粒雌黄占绝对优势，成矿时代为燕山早期，约 140Ma。

2. 改造成矿期

该期为砷铊主要成矿期，由于构造活动和热动力作用占绝对优势，故又称构造活化成矿期。在热动力影响下，温度升高，元素活化向构造脆弱带迁移、富集成矿，形成以雄黄占优势的雌黄、带绿色的石英、铁白云石、暗色方解石、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、铊黄铁矿、硫砷铊铅矿、辉铁铊矿和硫砷铊矿组合。矿物重结晶明显，颗粒增大。成矿流体沿地层层理和构造裂隙充填交代形成条带状、网脉状和不规则的矿体及含矿带。成矿温度多为 100～200℃（Zhang Baogui，1996）。亲石元素和亲硫元素明显分离，形成以亲硫元素为主体的一系列硫化物和硫砷化物矿物。生物化石遭受破坏，多呈残片，有机质明显减少。铊的价态明显发生变化，因还原而分解使 $[TlCl_4]^-$ 转变成 Tl^+，在有利的构造部位富集成矿。该期发生在辉绿岩侵入之后的燕山晚期，约 60Ma。

3. 表生贫化期

该期使原生矿石，特别是富硫化物和硫砷化物的矿石遭受风化淋滤，铊从矿石中释放出来，大部分铊进入循环水体进行再分配，少部分留在氧化矿石和表生矿物中。成矿温度小于 100℃，亲石元素明显富集，出现石膏、重晶石、镁毒石、浮利盐和粘土等表生矿物，而亲硫元素明显降低，铊趋于贫化。氧化矿石和表生矿物中稀土元素含量很低，明显低于原生矿石，更低于赋矿岩和矿区产出的辉绿岩中稀土元素含量。

三、滥木厂铊矿床地球化学及成矿模式

（一）铊矿床地质特征

铊矿床位于黔西南拗陷区，扬子准地台西南缘，濒临华南褶皱带北西端，属地台型沉积区。矿体主要产于上二叠统龙潭组和长兴组地层中（图 3-9，3-10），在沉积成矿时由生物富集形成的铊矿石中仍然可见到大量的微古生物化石，特别是有孔虫类和苔藓虫类化石占绝大部分。它们的绝大部分都被含铊矿液交代，形成保留生物化石铸型的铊矿物，如：红铊矿和斜硫砷汞铊矿。从生物群时限（表 3-27）和生物富集成矿现象分析表明，该矿床生物富集成矿阶段发生在晚二叠世即海西晚期。含矿层位多达 14 层。主要含矿岩性为一套混杂岩（hybrid sedimentary complex），即由几种岩性交互混杂组成的沉积杂岩（张宝贵等，1996）。混杂岩所在部位即地层岩石相变带，也是成矿最有利部位。矿床中单个含矿体一般长 60～240m，宽 40～80m，厚 2～5m。矿体呈似层状、条带状、囊状、串珠状、透镜状等形态。矿体和含矿体产状多与围岩地层产状一致，倾角 25°左右。工业矿物主要由铊的独立矿物红铊矿、斜硫砷汞铊矿和硫铁铊矿等组成（李国柱，1996；陈代演，1989）。滥木厂铊矿床矿石堆，坑口和废石堆见图版 III-8 和 IV-1，2。

（二）Tl、Hg、As、Au、W 组合

已查定铊矿床 50 多种共伴生元素，其中最有用的成矿元素和矿化元素有 Tl、Hg、As、Au 和 W，形成特征的“五元素”组合。铊和汞已是大型矿床，砷和金可综合利用（表 3-35），钨矿化普遍，是找矿的标志元素，个别样品钨已够矿石，并含有钨矿物。岩矿石、土壤部分钨分析结果列于表 3-36。岩矿石和土壤中钨含量高于地壳克拉克值（1.5×10^{-6}）几十倍至几百倍。

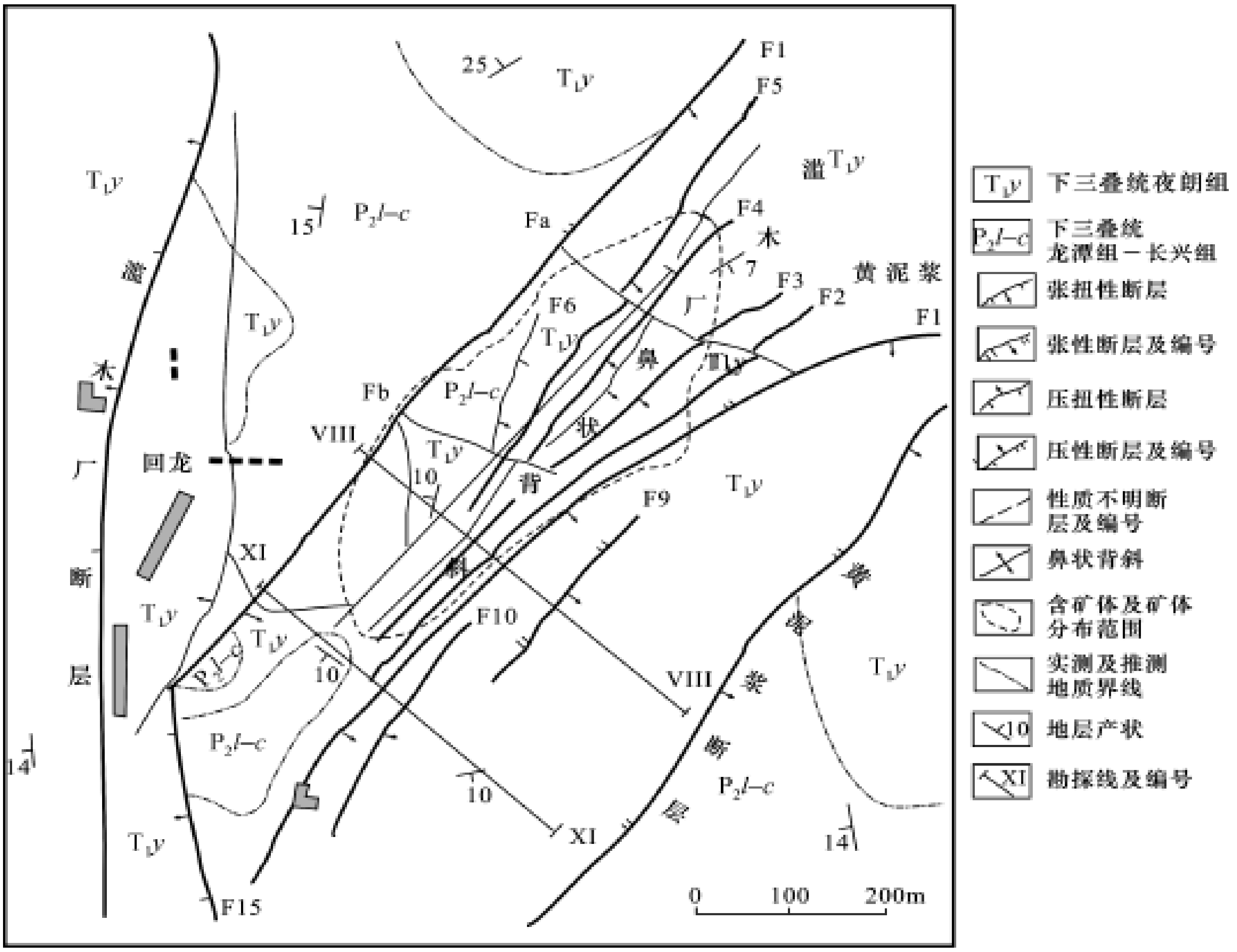


图 3-9　滥木厂汞铊矿地质略图

(据贵州省区调队 1980)

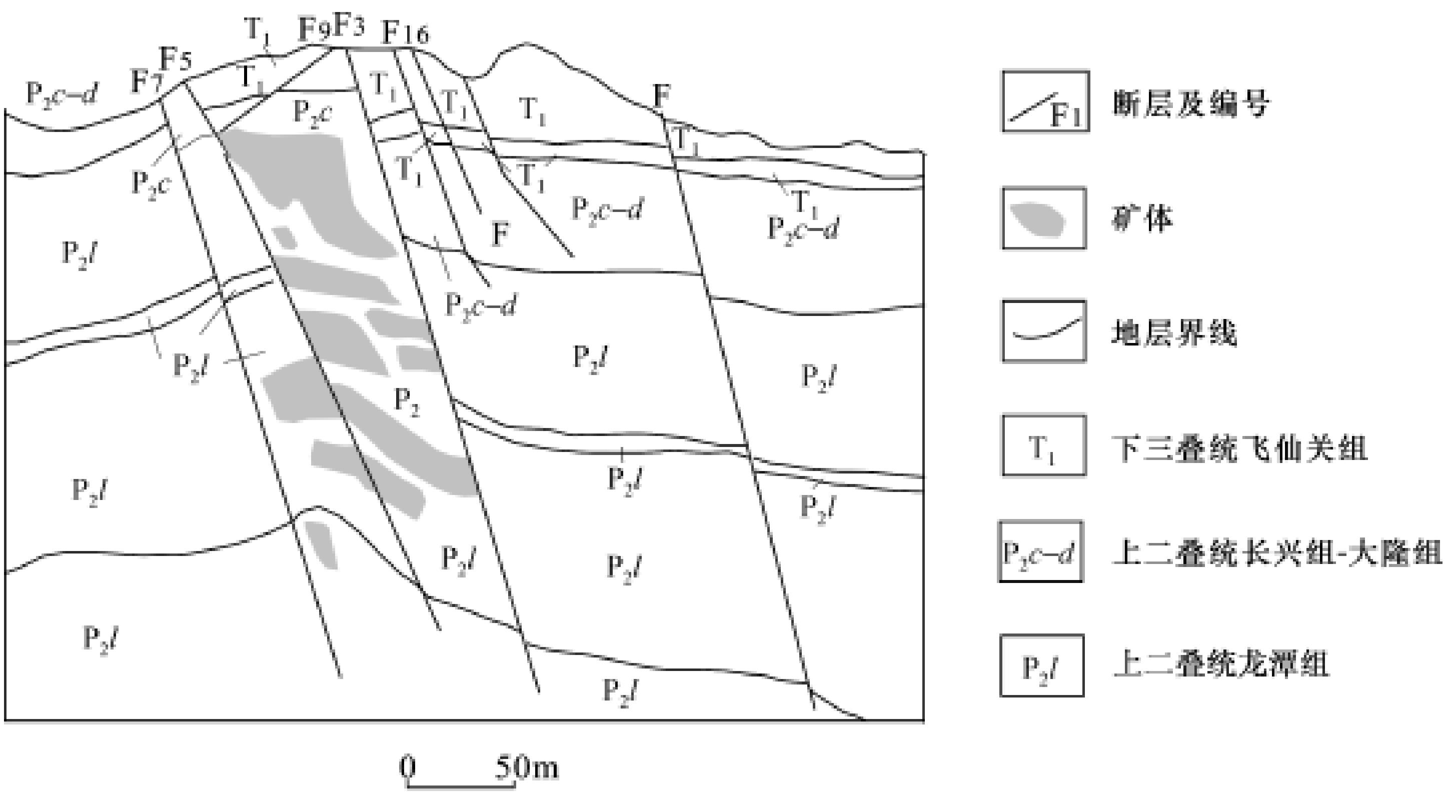


图 3-10　兴仁汞矿带滥木厂矿床 V 剖面图

表 3-35　滥木厂铊矿床铊砷汞含量（$w_B/10^{-6}$）

序号	矿石名称	Tl	As	Hg	Au	Ag
1	铊砷矿石	5300	11900	170	0.50	17.090
2	砷铊矿石	3400	303000	770	3.15	8.550
3	砷铊矿石	2400	502900	580	0.09	4.270
4	铊矿石	500	250	120	0.08	4.260
5	铊砷矿石	300	13900	12	0.04	3.800
6	铊砷矿石	5200	23000	1200	0.07	4.770
7	铊砷矿石	26000	34000	880	0.06	4.670
8	铊砷矿石	425000	79000	1910	0.06	2.220
9	砷铊矿石	4700	182000	750	0.16	1.670
10	砷铊矿石	3700	339200	510	0.18	1.130
11	铊矿石	600	450	47	0.10	1.030
12	铊矿石	400	480	23	0.11	3.720
13	铊砷汞矿石	51000	338500	7081	0.248	7.550
14	汞铊矿石	189	25	18431	0.077	4.77
15	汞铊矿石	130	250	13268	0.074	4.26
16	铊汞矿石	102	100	6067	0.055	4.67

表 3-36　岩矿石和土壤钨含量分析

样号	岩矿名称	$w(WO_3)/\%$	$w(W)/10^{-6}$
95C-1	泥质粉砂岩	0.120	951.62
95C-2	砂质粘土岩	0.028	222.04
95C-4	钙质粘土岩	0.025	198.25
95C-5	钙质粉砂岩	0.013	103.09
95C-6	角砾状泥质砂岩	0.023	182.39
95C-2A	雄黄富矿	0.048	380.65
95C-2B	雄黄富矿	0.015	118.95
95C-7A	铊矿石	0.120	951.62
95C-7B	铊矿石	0.086	681.99
95C-10A	雌黄矿石	0.056	396.51
95C-10B	雌黄矿石	0.026	206.18
95E-13-2	腐殖土	0.010	79.30
95E-12-1	黄褐色土壤	0.012	95.16
95E-11-2	黄褐色砂土	0.007	52.34
95E-10-2	褐黄色砂土	0.019	150.67
95E-9	黑色土壤	0.022	174.46
95E-8	褐棕色土壤	0.013	103.09
95E-4	黑褐色土壤	0.013	103.09
95E-2	褐黄色土壤	0.018	142.74
95E-1	褐黄色土壤	0.018	142.74
95E-7	矿渣	0.069	547.18
95E-6	矿渣	0.067	531.32
95E-5	矿渣	0.029	229.97

分析者：中国科学院地球化学研究所资源环境测试分析中心，杨启顺。

（三）富重硫同位素组成

铊矿床硫同位素组成除 2 个表生矿物（水绿矾和铁明矾）$\delta^{34}S$ 分别为 -1.958‰和 -1.227‰外，其余原生硫化物矿物和硫酸盐矿物硫同位素均富重硫，14 个硫化物矿物和 2 个硫酸盐矿物的硫同位素平均值分别为 7.302‰和 19.065‰，分别与晚二叠世海水的 SO_4^{2-} 中 $\delta^{34}S$ 值（+10‰）和现代海水的 SO_4^{2-} 中 $\delta^{34}S$ 值（+20‰）相当。本矿床硫同位素组成是受细菌还原硫酸盐和有机质热成熟放出 H_2S 两种作用的制约，经历了中低温变化过程。从矿石中含量较高的碳和丰富的微古生物化石，特别是有孔虫类化石就足以证明硫同位素组成变化是受微古生物（还原细菌）和有机质（有机碳）的制约。

（四）卤素参与成矿作用

卤族元素作为矿化剂参与成矿全过程，现今矿石中保留的卤素仅是其中的一部分。卤素作为分散状态，包裹体形式和单矿物存在岩矿石中。除碘外，氟、氯、溴都发现单矿物。对砷铊矿床的研究表明，F 和 Cl 在岩矿石中含量明显较高（张忠等，1998）。故本文着重对 F 和 Cl 进行研究。F 在铊矿床和含铊金矿床中含量变化为 130×10^{-6}～1380×10^{-6}。Cl 的含量变化在 2×10^{-6}～809×10^{-6} 范围。且 Cl 含量明显低于 F 含量。铊矿床和含铊金矿床中 F 和 Cl 变化相差无几。为便于比较，将烂泥沟和紫木凼两个含铊金矿床 F 和 Cl 分析一并列于表 3-37。

表 3-37　铊矿床和含铊金矿床岩矿 F、Cl 分析（w_B/%）

滥木厂铊矿床				烂泥沟含铊金矿床				紫木凼含铊金矿床			
编号	名称	F	Cl	编号	名称	F	Cl	编号	名称	F	Cl
96C-2	泥质粉砂岩	0.074	0.00298	L-5	富汞矿石	0.026	0.00039	L-36	金砷矿石	0.025	0.00471
96C-3	粉砂岩	0.060	0.00037	L-9	金砷矿石	0.067	0.0716	L-37	金铊矿石	0.032	0.00725
96C-4	条纹状泥质粉砂岩	0.125	0.00502	L-12	砷矿化粉砂岩	0.073	0.0192	L-38	金矿石	0.039	0.00529
96C-5	微条纹状泥质粉砂岩	0.076	0.00279	L-13	金砷矿石	0.070	0.0347	L-39	金矿石	0.036	0.00633
96C-6	矿化粉砂岩	0.053	0.0154	L-35	金铊矿石	0.100	0.00431	L-40	金砷铊矿石	0.085	0.00744
95C-1	泥质粉砂岩	0.097	0.0127	L-17	砷金矿石	0.108	0.00941	L-41	金砷铊矿石	0.130	0.00577
95C-2A	雄黄富矿	0.074	0.0625	L-23	汞金矿石	0.044	0.00137				
95C-2B	雄黄富矿	0.019	0.0694	L-24	金汞矿石	0.045	0.00020				
95C-3	砂质粘土岩	0.058	0.0121	L-26	粉砂岩	0.033	0.00529				
95C-4	钙质粘土岩	0.138	0.0128	L-29	铊矿化粉砂岩	0.055	0.00863				
95C-5	钙质粉砂岩	0.100	0.0102	L-30	粉砂岩	0.028	0.00824				
95C-6	泥质砂岩	0.026	0.00595	L-44	金砷矿石	0.057	0.0507				
95C-7A	砷铊矿石	0.042	0.00707	L-45	金矿石	0.020	0.0332				
95C-7B	砷铊矿石	0.056	0.00669	L-47	金铊砷矿石	0.029	0.0112				
95C-10A	砷铊矿石	0.036	0.0636	L-49	泥质粉砂岩	0.063	0.00843				
95C-10B	砷铊矿石	0.013	0.0809								

分析者：中国科学院地球化学研究所资源环境测试分析中心，李乙雨。

（五）铊矿床成矿模式

铊矿床成矿模式大体可分为生物富集成矿和热液改造成矿两个阶段。前者与晚二叠世沉积成岩期同时或稍晚，属海西晚期成矿；后者发生在中三叠世，属印支期成矿。生物富集成矿期，地层中有丰富的生物化石（图版Ⅳ-3～8），特别是微古生物化石被含铊成矿热液（Tl、As、S等）交代形成呈生物化石铸型的铊矿物（图版Ⅴ-1～3），特别是呈有孔虫假象的铊矿物，代表沉积成岩成矿期即生物富集成矿阶段。该期铊矿物（红铊矿）几乎都呈现生物化石铸型，矿物颗粒细小，多小于1mm，呈浸染状、胶状分布在含矿层中。铊矿石的贫富取决与微古生物的多少，二者呈正相关关系。生物富集的含铊矿体基本保持沉积时地层产状和岩性特点，不同的是含矿层中微古生物化石完全被铊矿物所替代。该阶段含矿体几乎被后期热液改造作用破坏殆尽，残留极少。

热液改造成矿阶段，由于热液改造和叠加作用，形成的改造矿石，特别是改造型富矿石（图版Ⅴ-4～6），几乎完全改变了生物富集成矿阶段的面貌。岩矿石的结构和产出特点与常见的有色金属（Hg、Sb、Pb、Zn等）矿床没明显差别。该阶段与生物富集成矿阶段形成的矿物，特别是铊矿物明显不同，颗粒粗大，均大于1mm，个别晶体可达5～10mm。矿物形态多样，有块状、放射状、板状等。铊矿体形态多样，呈层状、透镜状和囊状等。铊矿体和矿石中见不到生物化石和生物化石铸型的铊矿物，完全被典型热液矿物所代替。

四、铊（汞、砷、金等）找矿

虽然迄今已发现铊的独立矿物近50种，铊矿床2个，但单一铊组成的矿物和矿床尚未见报道。自然界铊矿物和铊矿床的产出总是与铊成矿地球化学星（图3-2）中10多个元素密切相共（伴）生产出。故铊的找矿在某种意义上讲也就是铊、汞、砷、锑、金、铅、锌等的找矿。基于此，关于铊等矿床找矿将从如下几个方面讨论。

（一）沉积改造成矿

铊（含铊）矿床属沉积改造型层控矿床。在沉积预富集阶段，生物和有机质对成矿物质吸收，搬运，聚集起重要作用；构造活动和热力的改造作用对成矿物质超常富集和矿床形成起决定性作用。沉积改造型层控铊矿床改造成矿时温度都比较低。矿物包裹体均一温度变化在70～300℃之间，主要在100～200℃区间。南华砷铊矿床雄黄包裹体均一温度为70～187℃；滥木厂汞铊矿床中重晶石包裹体均一温度91～266℃，主要区间为107～174℃，平均159℃。根据重晶石—闪锌矿分馏方程计算出重晶石的平衡温度为158.3℃，与实测均一温度吻合（陈代演，1989）。从岩矿石中有机质反射率估算出的温度为152～195.6℃，亦能说明铊的低温成矿特点。

（二）元素组合找矿

低温热液改造矿床几乎无一例外都是以一种或两种组分为主，兼多种有益组分的共生矿床。以金矿为例，有锑金矿、汞金矿、砷金矿、砷锑金矿、砷锑铊矿、钨锑金矿和碲铋金矿等。铊矿床同样是以一种或两种组分为主，兼多种有益组分的共生矿床，贵州省兴仁滥木厂汞铊矿床就是其例，矿床中铊和汞均有工业价值并伴有砷，金，钨等（表3-36）；同样，南华砷铊矿床，铊和砷均有工业价值，并伴有银、金、铀等矿化（表3-35）。这些就足以说明铊矿床具有多种元素组合特点，利用元素组合找矿（张忠，龙江平，1994）。

（三）相变带和混杂岩控矿

沉积改造矿床赋矿岩主要为碎屑岩、碳酸盐岩和硅质岩，但对铊矿床成矿最有利的岩

石不是单一，较纯的岩石（如石灰岩、硅质岩和碎屑岩），而是岩层相变带中多种岩性混杂成的不纯的混杂岩，如泥质粉砂岩、钙质泥岩、泥质灰岩、泥质白云岩等。贵州滥木厂汞铊矿床就是上二叠统龙潭组泥岩、砂岩、石灰岩、硅岩、煤岩和炭质页岩等混杂组成的不纯岩石控制矿床的矿化，而在其上的较纯的长兴组粉砂岩几乎很少见到矿化。又如云南南华砷铊矿床，在较纯的白云岩、石灰岩和紫红色砂岩中几乎无矿化，而在相变带混杂岩即泥质白云岩、白云质灰岩和钙质粉砂岩交互带中是成矿最有利部位。为便于比较，将铊矿床单岩性岩石和混杂岩中的铊、硫、铁等含量列于表3-38。研究还表明，改造矿床赋矿岩性组合越复杂越有利于多种元素矿化；相反，岩性组合越单一，矿化有益组分相对比较简单。前者以滥木厂铊矿和南华铊矿为例，赋矿岩石组成复杂则出现Tl、Hg、As、Au、Pb、Zn、Ag、W等多种有益组分成矿和矿化；后者以贵州汞矿和锑矿为例，产在单一岩性地层中，以单一锑或汞产出。

表3-38　南华砷铊矿床岩石化学成分及铊含量

化学成分		混杂岩			单岩性岩		
		钙质泥质白云岩	泥质白云质灰岩	钙质粉砂岩	白云岩	石灰岩	砂岩
SiO_3	$\frac{w_B}{\%}$	16.52	12.06	76.36	0.78	-	73.26
Fe_2O_3		2.92	1.93	4.47	0.39	0.08	3.45
Al_2O_3		5.41	1.35	40.94	6.15	0.31	14.35
CaO		22.83	31.27	0.35	28.99	55.55	0.20
MgO		14.97	10.40	1.48	19.94	0.24	0.30
K_2O		0.77	0.61	1.65	0.12	0.03	3.59
Na_2O		0.19	1.36	0.14	0.09	0.07	0.42
MnO		0.058	0.04	0.087	0.032	0.009	0.01
TiO_2		0.10	0.11	0.67	0.02	-	0.57
P_2O_5		0.10	0.21	0.13	0.05	-	0.31
H_2O^+		1.01	3.05	1.85	0.38	0.17	2.51
H_2O^-		0.39	0.82	0.62	0.04	0.02	0.10
CO_2		31.94	36.35	0.35	42.61	42.69	-
S		2.46	-	-	-	-	-
Tl	$\frac{w_B}{10^{-6}}$	410	16.8	36.1	0.2	1	0.40
合计		99.07	99.56	99.10	99.58	99.17	99.07

分析者：中国科学院地球化学研究所中心分析室，陈晔虞。

（四）有机质对成矿的贡献

涂光炽院士多次指出，由于矿源层常含较丰富的有机质，而金属又常被有机质所吸附甚至形成金属的有机化合物，如钒卟啉等，因而，在某些情况下，金属成矿和有机质成油气之间的关系就更密切了。油气矿床和许多层控汞、锑、砷、铜、银、铅、锌矿床在成因上有极其相似之处（涂光炽，1993）。层控矿床矿源层中有机质是腐泥型有机质，容矿层中的有机质主要是石油沥青。层控矿床形成温度明显高于有机质生成油气时的温度，因而造成层控矿床常常与油气演化的产物——固体沥青或古油藏共生（傅家谟，刘德汉，1983）。本书研究的低温矿床中有机质已处于相当油气演化的最终阶段。它们形成温度高

于同阶段油气演化的液体温度。这时液体烃已经完全破坏，所留下的是其演化的最终产物即气体和固体热变沥青。通常指矿石中有机质多半就是固体热变沥青，例如黔西南 Au、Hg、As、Sb 矿石和矿化岩中有机碳即热变沥青含量多在 $n\times10^{-3}\sim n\times10^{-2}$ 范围变化，最低 0.003%，最高达 14.57%（表 3-39）。

表 3-39　黔西南 Au、Hg、Sb、As 矿石和矿化岩中有机碳

样品顺序号	$w(C_{有机})/(\%)$	$w(Au)/10^{-6}$	$w(Hg)/10^{-6}$	$w(As)/10^{-6}$	$w(Sb)/10^{-6}$
1	0.220	7.4950	79.72	18200	150
2	0.897	1.1810	12.73	1560	130
3	2.089	0.6220	18.30	1260	43
4	0.622	8.3330	15.14	2710	-
5	0.003	0.0028	10316.42	2360	31
6	0.259	0.0061	0.96	190	-
7	2.743	0.0090	1.13	780	41
8	0.152	0.0029	0.15	330	22
9	1.689	0.0045	2.49	920	301
10	0.722	0.0044	0.65	60	40
11	0.676	0.0171	1.52	1080	-
12	0.727	0.2030	0.32	2200	39
13	0.384	0.0205	0.44	40	-
14	1.102	0.0095	76.41	2870	50
15	1.348	0.2730	10.07	2840	5
16	1.103	0.0242	9.55	2330	31
17	0.941	0.0078	4.06	3040	22
18	0.558	1.6670	11.86	590	31
19	0.740	0.0085	3.59	14500	41
20	1.379	0.1890	28.65	980	41
21	4.245	0.0063	13.09	590	21
22	0.695	0.1017	20.03	4890	21
23	3.346	0.0048	9.03	540	41
24	14.569	0.0548	4.19	13800	22

微量元素和有机地球化学研究表明，Hg、Sb、As、Tl、Se、Au 等可以通过多种方式富集在矿床有机相中，并能得到稳定。它们的迁移和富集是通过油气烃类和水相组成的成矿流体进行的，由于 Tl、Ga、In、Hg、Sb 等被成矿流体中有机物（相当于原油）萃取，并能在成矿流体中稳定存在，故这种含有机物的成矿流体就成为金属成矿元素迁移载体。由于含有机物成矿流体（原油）可呈塑性流动，在水中形成自我保护方式运移，故可使其中被搬运的元素长距离迁移，几百米、几千米、甚至运移几十公里。这可从大规模矿田和油气田的形成得到证实。

实验结果（表 3-40）表明，腐殖酸均不同程度地对铊产生吸附或萃取作用，使溶液中铊的含量明显减少，萃取率变化范围为8.4%～60.4%，且随含铊溶液pH值升高，腐殖

表3-40 腐殖酸吸附溶液中铊的实验

样品编号		1	2	3	4	5	6
实验条件	pH	2.0	4.01	6.0	4.03	4.0	3.63
	介质	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4
	介质浓度/ mol	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1
	溶液中铊的浓度/ mol	1.092	0.84	0.684	0.96	0.78	23.544
	6 天浸取液中铊的浓度/ mol	0.056	0.732	0.828	0.924	0.684	23.088
	12 天浸取液中的浓度/ mol	1.000	0.360	0.420	0.380	0.456	18.66
吸附率/ %		8.4	57.1	38.6	60.4	41.5	20.70

分析单位：中国科学院地球化学研究所中心分析室。

酸对铊的吸附量呈明显增加趋势。野外见到富铊矿石中含有大量碳质也能说明有机质与铊富集有密切关系。

用上海有机所新合成的单烷基膦酸酯类有机萃取剂［P538，分子式为 $ROPO(OH)_2$］，从硫酸溶液中萃取 Ga、In、Tl 等的实验结果表明，有机质有强的萃取硫酸溶液中三价铊等离子的能力，是搬运成矿元素的载体。在相同实验条件下，有机萃取剂 P538 对三种分散元素萃取能力顺序为：$Tl^{3+} > In^{3+} > Ga^{3+}$ （表 3-41）（刘兴芝等，1992）。这一实验结果表明，在偏酸性成矿流体中，有机质对金属离子，特别是铊有更明显的捕获作用。在低温含铊矿床中，包裹体残余成矿溶液多为偏酸性（涂光炽等，1984），加之矿床中生物成因草莓状黄铁矿广泛分布等现象，可推断低温矿床成矿与有机质对成矿元素的搬运有密切关系。现今低温矿床中普遍含碳质（热变沥青）就是有机质与成矿关系密切的佐证。

表 3-41 实验溶液中各组分萃取前后变化

	离子浓度								
金属离子	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
萃取前	0.92	1.43	1.21	0.60	1.00	0.42	0.15	0.81	0.09
萃取后	0.09	0.06	0.02	0.11	1.00	0.42	0.15	0.81	0.09
萃取率/ %	90.20	95.80	98.30	81.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

注：实验溶液中 P_{538} 为 0.10mol/ L；［H^+］为 0.5mol/ L；$t = 5$min。

（五）矿带、矿床、矿体叠加

低温矿床中 Tl、Hg、As、Sb、Au、F、S、Si、Ba、Ca 等成矿元素，由于它们地球化学性质和成矿条件相类似，故彼此可出现在同一矿带和矿田之中即形成矿床和矿体叠加。贵州滥木厂汞铊矿体，云南南华砷铊矿床就是其例。随着区域地质工作深入，成矿带中不断发现不同矿种矿床，使单一成矿带向多矿种成矿带转变。滇黔桂交界地带就是实例，其演化顺序依次为汞矿带→汞锑矿带→汞锑铀矿带→汞锑铀金矿带→汞锑铀金铊矿带。这样，使多矿种，多阶段，多期次的成矿作用在矿体、矿床和矿带中广泛发育，并形成矿带、矿床和矿体重复叠加出现。

矿体、矿床和矿带重复叠加出现，反映成矿元素在成矿上有共性和成因联系，为区域找矿即由单一矿种向多矿种找矿奠定基础。我国卡林型金矿（微细浸染型金矿）绝大多数是在低温汞、砷、锑矿床（点）基础上发现的（Zhang B.G.，1992；Zhang B.G. and Liang W.Y.，1984）。烂泥沟、丫他、戈塘、板其、紫木凼、三岔河、金牙、高龙、明山、马

雄、鲁布格、革档、东北寨、桥桥上、马脑壳、石峡和长坑等金矿的发现无一不与 As、Hg、Sb、Tl 矿床、矿化有关。显然，实践证明利用矿体、矿床和矿带的叠加规律和不同元素组合在区域上由单一矿种找多矿种矿床已越来越见成效。

（六）金属和非金属矿床组合

在湘、黔、滇、桂、川、甘、陕等省区的汞、锑、金、铊、砷（雄黄、雌黄）矿带和矿田中，宏观上形成了一个金属和非金属低温矿床组合系列。虽然各矿床矿种不同，具体产状各异，但它们在时空分布、控矿条件、成矿机理、成矿流体、围岩蚀变、矿物组合、低温成矿、含铊性质、富矿化剂、富有机质、包裹体特点和稳定同位素诸多方面有类似之处。对具体矿体和矿床来说，金属矿石和非金属矿石总是相伴产出的。事实上，这些低温金属和非金属矿种，可在同一成矿带或矿田中形成贵金属、有色金属和非金属矿床共居一体的矿床密集区，形成赋矿层主要为碳酸盐岩和碎屑岩，并与岩浆岩在成矿上没有明显关系的低温矿床组合和景观的地质地球化学概貌。

由于低温矿床中这些金属和非金属成矿条件和地球化学性质有很多类似之处，故它们形成金属和非金属矿床组合外，还在矿体中出现矿石和脉石，即金属矿石与非金属矿石不能截然分开，如萤石矿中可出现辉锑矿矿石，金矿中有汞矿石和雄黄矿石，汞矿和雄黄矿中出现铊矿石等。因此研究金属矿床和非金属矿床组合不只是因为它们的工业价值，还因为它们的矿物和元素组合有助于寻找金属和非金属矿床。

（七）褶皱与断裂双重控矿

褶皱与断裂既是构造虚脱部位，又是释放运动能量的减压部位；既是热液通道，又是赋矿场所。对于低温改造矿床，特别是来自矿源岩和沿深大断裂来的若干活泼成矿元素和矿化剂，包括 Tl、Hg、Sb、As、U、S、F、Cl、CO_2 等随成矿过程中温度和压力降低，成矿物质就沉淀和停留在断裂和背斜等减压的虚脱部位形成矿脉和矿体。在断裂和背斜即双重构造同时存在时更有利于成矿的例子比比皆是，如南华铊矿床成矿受黄厂背斜和数条 NNW 向断层控制就是其例；滥木厂铊矿床同样产在滥木厂鼻状背斜和数条 NEE 向断层交汇处；贵州务川汞矿床多沿背斜轴部分布，特别是背斜轴部被断层切割部位及其附近更有利于成矿；又如锡矿山锑矿田为一短轴背斜，核部被西部大断层顺轴向切割成东西两部分，目前已知几个锑矿都分布在该断层东部的几个次级短轴背斜之中。这种背斜和断层双重控矿俗称“背斜加一刀”。湘黔汞矿带和黔西南 Hg、Sb、As、Au、Tl 矿带产出的矿床均不同程度地受这种背斜加一刀的控制。

（八）燕山期和喜马拉雅期成矿

与成矿演化有关问题之一是矿床的时控性。目前，对矿床受时间制约的现象引起很大关注，但对时空原因仍处在初期探索阶段，其中不少问题值得深思与讨论。西南低温成矿域中改造矿床成矿时代主要是中、新生代（涂光炽等，1984；何立贤等，1993），特别是中生代。除地质和同位素年龄证据外，间接证据就是低温改造矿床主要受燕山期构造控制和我国一些可类比的有色金属矿床也都主要形成于这一时期。若干活泼元素，如汞、铊、锑、砷（雄黄、雌黄）等的成矿主要发生于中生代晚期和新生代，原因是这些矿床有可能在地质历史更早时代发育，但在后期地壳运动中被破坏、迁移、重新富集成矿，因而保存下来的主要是中新生代矿床。滥木厂铊矿床和南华铊矿床成矿时代不仅说明是中生代成矿，而且说明矿床成矿经历早晚两个阶段即沉积和改造两个阶段。滥木厂铊矿床中生物成

因红铊矿呈二叠纪有孔虫化石铸型和矿床中硫化物矿物的硫同位素组成 $\delta^{34}S$ 为 7.30‰与晚二叠世海水的 SO_4^{2-} 中 $\delta^{34}S$ 值（+10‰）相当，说明生物成矿发生在晚二叠世沉积成岩期同时或稍晚，属海西期成矿。滥木厂铊矿床改造成矿发生在中三叠世，属印支早期成矿(张宝贵等，2000)。这就为早期成矿被晚期地壳运动破坏、迁移、重新富集成矿提供了佐证。当然，如果矿床所在地区在地质历史中长期处于十分稳定状态，则早期的汞、锑、铊、砷等矿化也可以保存下来，如加拿大赫姆洛新太古代形成的金矿中有汞、锑、砷等与之共生，芬兰若干太古宇辉锑矿床发育就是其例。

（九）铊（含铊）矿物找矿

铊（含铊）矿物是铊超常富集的产物，是区域铊高背景孕育的结果，是铊（含铊）矿床直接找矿标志。地质找矿和科研实践证明在 Hg-Sb-As-Tl 和 Pb-Zn-Au-Ag 等矿带发现铊（含铊）矿物所在地区和地段就是铊（含铊）矿床产出场所。南华铊矿床和滥木厂铊矿床均发现数种铊矿物，且铊矿物就产在富铊矿体中，是铊矿床重要矿物。云南金顶含铊铅锌矿床中产出的硫化物矿物无一不是含铊矿物。在方铅矿和闪锌矿中铊含量都达到综合利用要求，它们中铊含量均大于 $n\times10^{-6}$，已够成含铊矿物。铊（含铊）矿物出现不仅是找铊矿床的直接标志，也是找与其共（伴）生矿床的直接标志。南华铊矿床中铊矿物既是找铊标志，又是找砷标志；滥木厂铊矿床中铊矿物既是找铊标志，又是找汞标志。同样云南金顶含铊铅锌矿中的含铊矿物既是找铊，又是找铅和锌的标志。

（十）铊（含铊）矿床找矿信息

在讨论铊（含铊）矿床的矿床成因、赋矿场所、时空分布、元素组合、矿物组合、有

表 3-42 铊（含铊）矿床找矿信息

名称		矿床（矿体）	矿田（矿区）	矿带
找矿标志	铊含量	$>10\times10^{-6}$	$(5\sim10)\times10^{-6}$	$(1\sim5)\times10^{-6}$
	铊矿物	出现	可出现	不出现
	含铊矿物	大量	出现	可出现
	土壤	$n\times10^{-5}\sim10^{-3}$	$n\times10^{-9}\sim n\times10^{-8}$	$<n\times10^{-8}$
	地表水	$n\times10^{-10}\sim10^{-7}$	$n\times10^{-10}\sim n\times10^{-8}$	$<n\times10^{-8}$
	动物化石	$>10\times10^{-6}$	$n\times10^{-6}$	$<1\times10^{-6}$
	野生植物	$n\times10^{-9}\sim10^{-4}$	$n\times10^{-9}\sim n\times10^{-6}$	$<n\times10^{-9}$
	农作物	$n\times10^{-9}\sim10^{-2}$	$n\times10^{-9}\sim n\times10^{-5}$	$<n\times10^{-9}$
	畜禽器官	$n\times10^{-9}\sim10^{-5}$	$n\times10^{-9}\sim n\times10^{-8}$	$<n\times10^{-8}$
	卤族元素（E）	$>5\times10^{-6}$	$(0.5\sim5)\times10^{-6}$	$(0.1\sim0.5)\times10^{-6}$
	S、As、Hg、Sb、Pb、Zn、Au、Ag、FeS_2	含量高，普遍	含量较高，较普遍	含量低，不普遍
找矿信度		可靠	可信	参考
找矿实例		滥木厂汞铊矿 南华砷铊矿	戈塘金锑矿 马雄锑金矿	湘黔汞矿带 西南贵州金汞铊锑矿带

注：E 为元素富集系数，如含量高，大于丰度值几十至几百倍；含量较高，大于丰度值几到几十倍；含量低，为其丰度值几倍至小于丰度值。

机成矿和同位素等找矿前提基础上，针对具体矿带、矿田、矿床、矿体、范围由大向小，

矿化由弱至强（张忠，等，1995），提出就矿找矿 11 条找矿信息列于表 3-42 中。对矿床，矿田和矿带找矿信度和找矿参考实例一并列于表 3-42 中。这些找矿信息对矿床，特别是盲矿体的找矿效果更为明显。

第四章　镉的矿物学及地球化学

第一节　镉的地球化学、矿物学及含镉矿床

一、镉的地球化学

镉是一种银白色的金属，自 20 世纪初就开始在工业上得到广泛的应用，是德国 Strohmeyer 1817 年在研究白色颜料氧化锌中杂质时发现的，几乎与此同时，Hermann 也发现用硫酸溶解氧化锌后残留的针状结晶物就是镉。因为它经常包含在氧化锌等矿物中，所以镉的希腊名被取为“卡多曼”(被包含的意思)。镉可以作制成特殊的易熔合金、耐磨合金、焊锡合金等，还广泛用作钢结构的电镀防腐层、原子反应堆控制棒、光电池和制造各种原料等，镉的合金在国防工业上也有重要用途。

(一) 镉的地球化学特征

镉是典型的分散元素，至今还没一处真正的独立矿床，主要伴生在其他金属矿床中，尤其是中低温的铅锌矿床。

主要地球化学参数见表 4-1，它在地壳中的丰度为 0.2×10^{-6}，它位于元素周期表第五周期第二族(锌副族)，电子构型为 $4d^{10}5s^2$，可见在 N 电子层上除 $4f$ 轨道以外，已全部

表 4-1　镉的地球化学参数表

元素	原子序数	相对原子质量	原子体积 cm^3/mol	原子密度 g/cm^3	熔点 ℃	沸点 ℃	电子构型	电负性	地壳丰度 10^{-6}
Cd	48	112.40	13.1	8.642	321.03	765	$4d^{10}5s^2$	1.7	0.2
地球化学电价	原子半径 [(12 配位)] $10^{-10}m$	共价半径 $10^{-10}m$	离子半径 [(6 配位)] $10^{-10}m$	电离势 eV	还原电位 V		离子电位	EK 值	
2+	1.490	1.48	0.97(+2) 1.14(+1)	8.991	$Cd^{2+}\rightarrow Cd$，-0.4026		2.06(+2)	2.00(+2)	

(资料来源于刘英俊，1984)

被填满，它有偶次的原子序数、偶次的电价、大多数同位素也是偶次的，但它却是一个极为分散的化学元素。镉易失掉 2 价电子成为 2+ 价离子，它的离子有对称的结构，属于钯型的稳定离子，与 Cu、Ag、Au 相似，电离势较高，不易氧化。在外电子层中，$4f$ 轨道上未被填满的中性原子的特点是具有强的主极化能力，能引起强变形离子——硫、碘产生染色。

镉是典型的亲铜元素，在自然界中有 +1 和 +2 两种价态（刘英俊，1984)。在戈尔德施密特的原子容积曲线上，它位于第四凹陷的上升曲线上，两侧是典型的亲硫元素银和

镉。它的特点是自然界稳定同位素多，在质量数为 106 和 116 之间有 8 个稳定同位素（其中 6 个都是偶次的同位素）。这些同位素的相对丰度见表 4-2。

表 4-2　镉的稳定同位素相对丰度表

质量数	相对丰度/ %	质量数	相对丰度/ %
106	1.22	112	24.07
108	0.88	113	12.26
110	12.39	114	28.86
111	12.75	116	7.58

镉和锌一样都属于亲硫元素，两者的离子半径相近［Zn^{2+}（0.83×10^{-10}m)、Cd^{2+}（1.03×10^{-10}m)］，且四面体共价半径及构造类型也相似，所以 Cd 和 Zn 有着相似的地球化学行为，它的活动紧密地跟随锌，但镉比锌具更强的亲硫性质，在化学性质上镉的碱性程度比锌稍强，同时锌、镉的离子半径不同（镉较锌稍大)。此外，在氧化物及硫化物中两者有显著的差异，CdS 与 ZnS 相同，为闪锌矿型，四面体配位，但 CdO 为氯化钠型，配位数为 6，ZnO 则仍是四面体配位，正是由于化学及结晶化学性质上的这些差异，而导致 Zn、Cd 在地球化学活动历史中有一定分离，当锌与硫化合时，这时锌与镉共生，而与氧化合时则同镉分离。

在大多数情况下，镉是以类质同象状态置换其他相应离子而存在于各种含镉的矿物之中，其中镉主要呈类质同象赋存于闪锌矿、纤锌矿等矿物中，硫化物的闪锌矿积累有最多的资料，其含镉量可以高达 1.85%，但通常多在 0.1%～0.5%之间。一般造岩矿物内镉的含量不高。在弱氧化环境中，含镉的主要矿物（闪锌矿）可被氧化溶解，而镉则仍可以硫化镉（CdS）形式呈薄膜状存在于闪锌矿等硫化物的表面（$Cd^{2+} + S + 2e^{-} = CdS \quad E = 0.31$ 伏特)。笔者在贵州都匀牛角塘铅锌矿研究时就发现 CdS 呈薄膜状附于闪锌矿表面；而在强氧化条件下，镉则可形成 CdO 或 $CdCO_3$ 之类的氧化矿物，甚至氧化成 $CdSO_4$ 而进入水溶液中。此外，镉在热水沉积作用中也具有一定的活动性，如在圣海伦斯火山口附近，镉受火山气体及其升华物质的作用而活化，最后形成固相的硫镉矿（中科院地化所，1997)。在现代洋底扩张中心的热水沉积作用中，含金属沉积物中主要成分之一就是镉（Rona，1988)。这表明在热水沉积作用过程中，镉能够被活化并发生一定程度的富集，实际上，热水沉积作用下镉的富集程度有时会很高，甚至能发生超常富集。

由于镉与锌都是亲硫元素，又是亲石元素，因此镉可同时进入氧化物及硫的化合物中，在硫化物中镉主要进入于锌的硫化物内；在氧化物中镉则存在于钙及锰的矿物内。在地球化学性质上，尤其是在低温热液硫化物成矿的高硫环境，镉表现出强烈的亲硫性，这可以从硫镉矿与方镉矿的吉布斯生成自由能 ΔG_f 看出（林传仙等，1985)，硫镉矿的 ΔG_f 值为 -145.556kJ/ mol，而方镉矿的 ΔG_f 值为 -228.532kJ/ mol；前者大大高于后者。表明镉的亲硫性比亲石性要强得多，从元素镉在造岩矿物和硫化物中含量的巨大差异（表 4-5)及镉在陨石不同组相中的分配特点（表 4-3）也可以看出镉的强的亲硫性的特点：明显地趋向于硫化物及陨石的陨硫铁相中。

镉是一个分布相当稀少和十分分散的元素。镉的宇宙丰度，根据修斯和尤瑞的资料为 0.89×10^{-6}，与卡梅伦的数据相同；而阿仑斯和泰勒定为 0.14×10^{-6}；维诺格拉多夫和高尔斯则分别定为 0.11×10^{-6} 和 0.12×10^{-6}。

太阳大气中被确定的镉含量为 0.016×10^{-6}。已知在陨石各相中镉的含量如表 4-3。施密特等（1963）研究了七个铁陨石中的镉，其含量从 $\leq0.04\times10^{-6}$ 至 0.056×10^{-6}，平均为 $(0.027\pm0.012)\times10^{-6}$，四个铁石陨石给出的镉的含量为 $<0.004\times10^{-6}$ 至 0.056×10^{-6}。

由不多的数据可以看出，镉明显地富集于陨硫铁相中（表 4-3），显示其很强的亲硫性质。同时陨石中镉含量的平均值大于地壳中的平均含量。

表 4-3　镉在陨石各相中的分布（$w_B/10^{-6}$）

硅酸盐相	铁镍相	硫化物相	平均
1.6	8.0	30.0	2.4

由于镉在自然界中极为分散，含量很低，因此镉的克拉克值尚不够准确，目前多数研究者给出的镉的克拉克值为 0.2×10^{-6}，但伊万诺夫（1964）的资料仍仅 0.11×10^{-6}。由地壳经地幔向地核方向，镉的含量是趋向于增高的。

（二）内生作用下镉的地球化学行为

在内生作用下，镉在很大程度上是重复着锌的地球化学历史。在岩浆形成体中，镉与锌一样，其含量是很低的。镉在主要岩浆岩类型中的平均含量见表 4-4。

表 4-4　主要岩浆中镉的平均含量

元素	超基性岩		基性岩		中性岩		酸性岩		
	(涂和魏)	(维)	(涂和魏)	(维)	正长岩(涂和魏)	闪长岩(维)	富钙(涂和魏)	贫钙(涂和魏)	花岗岩等(维)
镉/10^{-6}	0.*n*	0.05	0.22	0.19	0.13	-	0.13	0.13	0.1
$w(Zn)/w(Cd)$	-	600	477	684	1000	-	461	300	600

由表 4-4 可知，实际上镉在岩浆作用中没有发生任何明显富集，只是少量的与钙伴生而分散到含钙矿物中。由于镉离子以类质同象方式置换钙，因此它乃存在于岩浆岩的长石、辉石和磷灰石等矿物中。造岩矿物中镉含量如表 4-5 所示。

现有的分析结果表明，辉长岩类岩石中镉的含量同锌一样，花岗岩类岩石中稍高一些，Zn 与 Cd 含量的比值在岩浆岩中变化幅度大，大致变化于 300～1000 之间；而且由于镉的离子半径稍大于锌，因此 Zn 与 Cd 含量比值（根据同一作者的资料）在酸性岩中照例较基性岩低，它可作为岩浆演化的地球化学指示剂。

许多研究者报道，在花岗伟晶岩中镉发生明显富集，其中锰、铁的铌钽酸盐、钇矿物和钙矿物中均富含镉，含量可达 0.001%。在一些含锡伟晶岩的闪锌矿和方铅矿中有时含镉很高，达 0.0n%，表现出在硫化物结晶的时候，镉很容易进入到硫化物晶格中。

在岩浆期后的所有高温热液矿床中，除铅锌矿化外，其他（如钨锡）矿床的闪锌矿虽

表 4-5 镉在一些造岩矿物与矿石矿物中的分布

矿物	镉的平均含量/ 10^{-6}	产 地	资料来源
斜长石 橄榄石 磷灰石	0.15 0.37 0.15	格陵兰	Vincent E.A., Bilefield L.A., 1960
钠闪石	2.17	北尼日利亚	Butlet J.R., Thomson, A.J, 1967
钾长石	1.60	意大利	Dostal J., Elson C., 1979
闪锌矿	4770 (126)	辽宁柴河	涂光炽, 1984
闪锌矿 方铅矿	1857 (6) 70 (3)	云南都龙	刘玉平, 1996
闪锌矿	1514 (10)	云南麒麟厂	周朝宪, 1996
闪锌矿 黄铁矿 方铅矿	12952.9 (34) 1345 (4) 3233 (12)	贵州都匀牛角塘富镉锌矿床	Ye Lin et.al., 1999 刘铁庚, 2000

然镉也发生一定程度的富集，但总的来说，镉均未进行显著的集中。

实际上岩浆中的镉差不多聚集于残余的含硫化物的热水溶液中。在热液亲硫元素结晶时，镉是其中的主要元素之一，它的地球化学行为首先与锌密切相关，并进入所形成的闪锌矿中。因为镉同铅在主要地球化学参数上的差异，所以镉进入方铅矿晶格中的可能性较进入闪锌矿的可能性要低得多。镉的四面体共价半径及构造类型与锌相类似，且含量低微，对类质同象有利，镉难形成自己的独立矿物。

热液成因的闪锌矿是镉的重要工业矿物，在所有研究过的闪锌矿中几乎无例外地都发现有镉的存在（含镉最富的闪锌矿变种称镉闪锌矿）。在闪锌矿中 Zn/ Cd 比值根据戈尔德施密特的资料为 300～100，比岩石有显著地降低，说明镉较锌更多地富集于硫化物中。

多金属矿床的闪锌矿是镉的主要集中场所，通常认为镉含量与闪锌矿的形成温度有关。一般是中温或低温条件下形成的闪锌矿中镉含量最高，高温形成的闪锌矿中含镉最低；同时镉的含量与闪锌矿的颜色也相关。笔者研究贵州都匀牛角塘富镉锌矿时，发现该矿床闪锌矿中高度富集镉（平均 1.3%，最高 > 10%）（刘铁庚等，2000），该矿床的成矿温度在 100℃左右（Ye Lin et al., 1999），闪锌矿以淡黄棕色为主。

由于闪锌矿中的 $w(Zn)/w(Cd)$ 比值由高温向低温有逐渐变小的趋势，因此利用镉在闪锌矿中的含量及其与锌的比值，可作为鉴定热液矿床形成时的温度及其物理化学条件的标志。

刘玉平，一个受后期改造和热液叠加的块状硫化物矿床——都龙超大型锌锡多金属矿床，中国科学院地球化学研究所硕士论文，1996。

周朝宪，滇东北麒麟厂铅锌矿床成矿金属来源，成矿流体特征和成矿机理研究，中国科学院地球化学研究所硕士论文，1996。

因为镉与锌相比，具有较低的能量系数和大的离子半径，镉之进入闪锌矿，减低晶格的自由能，所以镉富集于晚期低温闪锌矿中，并较闪锌矿更晚晶出。事实上，致密细晶的近似胶体结构的闪锌矿变种，镉含量显著超过粗晶的闪锌矿变种。不仅在晚期形成的闪锌矿中比较富含镉，同样晚期的纤锌矿也明显镉含量较高。

在热液作用中，镉除与锌有着紧密的联系外，也存在于铅、铜等某些矿物中。诺达克曾指出，除方铅矿外，在热液成因的硒化铅和蹄化铅中也各含 300×10^{-6} 与 10×10^{-6} 的镉，其他像黄铜矿、硫砷铜矿、黝铜矿以及锗石之类的热液四面体硫化物与含硫盐中均含有镉。一般说来，镉较锌更倾向进入于含硫盐的矿物晶格之中，这一方面可能是由于含硫盐多形成于热液的较低温阶段，这时在溶液中镉比锌相对地富集；另一方面因在含硫盐形成时，如 AsS_4^{3-}、SbS_3^{3-} 等酸根离子需要较碱性的离子，故在这方面镉比锌碱性程度更强一些。

不同类型矿床中镉的分布是不同的，但没有十分明显的规律，造成这种分布差异，可能与成矿物质来源、区域地球化学特征以及成矿作用的具体条件等因素均起着制约作用。

(三) 表生作用下镉的地球化学行为

在表生作用下，镉同锌仍有着近似的地球化学性质，但镉表现更稳定些，氧化较慢，而且更不易活动，较快地进行沉淀。通过模拟实验证明 (叶霖，2000)，在表生风化淋滤实验早期，矿石和围岩中锌比较活泼，优先析出，而镉只在中晚阶段才析出，且酸性条件和流动体系有利于镉的析出。

在弱氧化条件下，含镉的主要矿物——闪锌矿可以被很快溶解，而镉则还可以作为硫化物 (CdS) 残留下来或形成次生的 CdS，呈薄膜状存在于闪锌矿等硫化物表面。在强烈氧化条件下，镉则形成如 CdO 与 $CdCO_3$ 之类的氧化矿物，并氧化成 $CdSO_4$ 而进入水溶液中。$CdSO_4$ 与 $ZnSO_4$ 有相同的溶解度，由于镉具有较大的离子半径和较低的能量系数，可在水溶液中进行长距搬运。只有在强碱性环境 ($pH>10$) 时，才开始发生沉淀。

但镉的迁移可能性仍极有限，因为镉具有较强的主极化能力，所以能被土壤的胶体溶液强烈吸附，与粘土矿物细粒呈悬浮物的形式迁移至海洋中。所以镉在粘土质沉积岩中的平均含量要较岩浆岩中的平均含量大得多，另一方面也较砂岩和碳酸盐质岩石大。镉在主要类型沉积岩中平均含量如表 (表 4-6)。

表 4-6 主要类型沉积岩中 Cd 的含量 ($w_B/10^{-6}$)

元素	粘土 (涂和魏)	页岩 (涂和魏)	砂岩 (涂和魏)	碳酸盐 (涂和魏)	深海碳酸盐 (涂和魏)	页岩+粘土 (粘)
Cd	0.42	0.30	0.0*n*	0.035	0.0m	0.30

同锌一样，镉的沉淀主要是通过碳酸盐的形式。在表生条件下，因为碳酸的作用，镉可以形成菱镉矿 ($CdCO_3$)，它比 $ZnCO_3$ 的溶解度低，所以镉的碳酸盐较锌的碳酸盐先沉淀下来。因 $CdCO_3$ 与 $ZnCO_3$、$FeCO_3$、$MnCO_3$ 有类似的化学和结晶化学性质，形成条件也基本相同，故在氧化带中它们常紧密共生。

(四) 镉的研究概况

西欧和前苏联在 18 世纪中期便已开始研究镉等分散元素，到 20 世纪中期对镉等分散

元素的研究掀起了一个高潮，Grainger P.E.（1963）、Gong Herry（1977）、Mullin，J.B.（1954）、Schmitt R.A.（1963）等分别研究了沉积岩、海水、陨石等地质体或矿物中镉的分布特征。我国在这一时期也开始重视镉等分散元素的研究，并对其资源分布状况作了摸底调查，这对以后的开发利用和研究奠定了基础。

目前国内外对镉的研究多侧重于水体（江、河、湖泊、工业废水）及沉积物和土壤中镉的迁移富集和所造成的环境污染，这类论文在有关环境的刊物上随处可见。在常温常压下，镉主要呈可迁移和交换的离子态，如 $Cd(OH)_2$ 和 $CdCO_3$ 等形式存在，因此常温常压下镉具有一定的活动性，很容易进入各种环境中的宿体并对其造成污染，进而危害人类健康（Gandchau，1996；Wilknis，1998）。关于镉的富集成矿机制的研究一直十分薄弱，发表的论文仅涉及镉的一般地球化学，如镉的独立矿物、赋存状态等（Carig，1984；张丽彦，1986）。倪世界（1989）研究了湖北塆铅锌矿石中镉的赋存状态；Yasuhiro Shibue（1988）对日本主要锡矿床中高镉闪锌矿进行了研究；H.Celebi（1990）认为在富镉的 Fe - Mn 氧化矿床中，由于镉主要分布在闪锌矿中，所以镉的分布与 Zn、Pb 相关，与 Fe、Mn 无关；S.Aizawa 等（1992）对日本中部三叠纪—二叠纪灰岩中镉的存在形式进行了探讨；F.Vtlu 等（1995）认为镉可以集中在黄铜矿、黄铁矿和磁铁矿中，且镉与 $w(Cd)/w(Sb)$、$w(Tb)/w(Sb)$ 和 $w(Zn)/w(Cd)$ 正相关；谷团等初步探讨了我国镉矿资源概况分布，Ye L.（1999）研究了贵州都匀牛角塘富镉锌矿中闪锌矿的微量元素组成，指出该矿床中闪锌矿高度富集镉。

一些地质工作者提出了分散元素镉的异常具有一定的地球化学指示作用，马东升（1989）认为 $w(Zn)/w(Cd)$ 可以作为华南花岗岩潜在含矿性的标志；Zhangqian（1987）提出 $w(Zn)/w(Cd)$ 作为判断铅锌矿类型的标志；朱细刨（1993）对西藏洞嘎金矿的研究表明，矿区内土壤中镉异常与金矿化具有一定的内在联系，次生晕镉异常可作为金矿普查的有效指示剂。朱平（1994）提出在绍兴—诸暨一带的石英闪长岩型金矿中，镉是与金关系最密切的元素之一，是金的第一指示元素。刘金钟（1992）认为桂西北一带产于中三叠统板纳组中的微细浸染型金矿中，镉亦能起到示踪金的指示作用。因此，镉可以作为寻找某些矿种的有效指示元素甚至是找矿标志，其主要原因是镉与这些金属元素（如锌和金等）在成矿演化过程中，地球化学行为既有共性又有特殊性。

二、独立镉矿物

在镉的矿物学研究方面，Osadchii，E.G.（1986），Liu J.L.（1993）等进行了高温高压条件下镉的矿物相学实验研究，先后合成了镉的二元系和三元系硫化物系列，这些相系包括：ZnS - CdS、ZnS - FeS - CdS、FeS - CdS、Cu_2SnS_3 - ZnS - CdS、Tl - Cd - S、$CaCO_3$ - $CdCO_3$ 和 $CdCO_3$ - $MgCO_3$ 等，并发现了一些在自然界尚未发现的新相，如 Tl_9CdS_{10} 和 $Tl_{42}Cd_3S_{55}$，根据这些新相将有助于在自然界发现新的镉矿物。对镉的类质同象置换所形成的含镉的变种矿物的研究（David，1985；贾殿武，1988；Szymanski，1978），如镉银黝铜矿、镉黝铜矿、含锰镉黝铜矿、镉黑辰砂和锌硫镉矿等。由于镉具有较低的能量系数和较大的离子半径，进入闪锌矿后，可以降低晶格自由能，所以镉趋向于在晚期低温闪锌矿中发生富集，并比闪锌矿更晚晶出，这就造成了闪锌矿的 $w(Zn)/w(Cd)$ 比值由高温向低温有减小的趋势，这个趋势可作为鉴定有关矿床形成温度及其他物理化学条件的判定标志。童潜

明（1986）、Ishra（1991）、Bortnikov（1995）等对镉在硫化物之间的分配及其所蕴涵的地球化学意义进行了研究，建立了镉的分配系数温压计，但这类温压计只适用于中高温硫化物矿床。此外，美国和俄罗斯进行了人工合成的镉的矿物学研究（Loasch，1994；Weiedemeier，1995；Avduyevsky，1995），合成的矿物有 CdTe 和 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 等，用于航天技术中空间材料气相生长研究。

由于镉在地壳中较稀少，常呈类质同象形式存在于与其地球化学性质相近的 Zn、Cu 和 Sn 等的硫化物中，因此，镉形成独立矿物的条件相对要苛刻得多，到目前为止，在自然界发现的镉矿物种类不多（表 4-7），且较稀少，不易形成工业富集，一般只具有矿物学上意义。镉的独立矿物中既有单质，又有氧化物、碳酸盐和硒化物，其中硫化物和硫盐种类最多，说明镉既具有一定的亲石性，又具有很强的亲硫性，且亲硫性要大大强于亲氧性。镉的一些独立矿物属于其他矿物（如黝铜矿和辰砂等）的变种矿物，主要是由于镉对这些矿物中的某些金属阳离子（如，Zn、Ag、Sb、Fe、Hg 等）进行类质同象置换形成的，反映了镉与这些元素具有近似的地球化学性质和地球化学行为。此外，大部分镉矿物多产于硫化物矿床表生氧化带，说明镉在表生条件下独特的地球化学行为：在主成矿阶段主要表现为亲硫性，形成其他矿物的变种矿物，而在表生氧化阶段则以亲石性为主，形成镉的典型氧化带矿物（如 CdO、$CdCO_3$ 和 CdS 等）。笔者在都匀牛角塘富镉锌矿中发现许多氧化闪锌矿矿石表面分布有一些橙黄色土状或被膜状镉的菱镉矿和硫镉矿，而矿床氧化带的菱锌矿中包裹着硫镉矿、镉的氧化物和菱镉矿，这可能是因为闪锌矿氧化分解出来的 Cd 可形成 $CdSO_4$，并交代闪锌矿形成硫镉矿，或镉的氧化物在 CO_2 的作用下可生成菱镉矿所致。

$$CdSO_4 + ZnS \rightarrow CdS + ZnSO_4 \qquad CdO + CO_2 \rightarrow CdCO_3$$

80 年代末至 90 年代初，我国西南地区相继发现了碲、铊、锗等分散元素的独立矿床或矿体（胡瑞忠，1997；骆耀南，1994；张忠，1994），这是矿产地质和成矿理论的一大突破，分散元素可能在我国西南地区有着独特的地球化学行为。在研究贵州都匀牛角塘铅锌矿时（Ye L.，1999），发现其中镉含量异常高（Zn 储量为中—大型，镉储量大于 5000t，达大型以上），闪锌矿矿石中镉平均含量为 9000×10^{-6}左右，而闪锌矿单矿物中镉含量一般大于 1.20×10^{-2}，最高可达 10×10^{-2}；此外，广东蕉岭鸡公山铅锌矿中矿石含镉在 0.1～10×10^{-2} 之间，广西临桂葛家塘铅锌矿中镉平均含量为 0.63×10^{-2}，最高可达 2.62×10^{-2} 。可见，镉等分散元素并不“分散”，在特定的条件下会富集，甚至形成独立矿床或矿体（涂光炽，1994）。

三、镉的分布及赋存特征

因镉在地壳中的低含量和其高度分散性，故不易形成独立矿物，特别是在地质作用的早期相中，它不能形成独立矿物，只是在晚期的热液阶段，镉开始可产生某些富集。目前仅发现 12 种镉的独立矿物（表 4-7）。

镉主要呈类质同象赋存于闪锌矿中，其含量一般在 $n\times10^{-3}$ 以上；其次为方铅矿，一般含量为 $n\times10^{-4}$，比闪锌矿低 1 至 2 个数量级；此外，在部分黝铜矿、块硫锑铅矿和车轮矿、氧化带中的菱锌矿、羟锌矿（含 Zn 的蒙脱石）氧化锰及褐铁矿中也含有少量的镉。

全国矿产产地资料汇编（稀有稀土分散元素），地质部分，国家地质资料局，1985，P.205～230。

表 4-7　镉的独立矿物表

No	英文名称	中文名称	分子式	晶系	类别	资料来源
1	Native Cadmium	自然镉	Cd	六方	六方	王濮等，1985
2	Monteporite	方镉矿	CdO	等轴	单质	
3	Otavite	菱镉矿	$CdCO_3$	三方	氧化物	
4	Cadmoselite	硒镉矿	CdSe	六方	碳酸盐	
5	Greenockite	硫镉矿	CdS	六方	硒化物	
6	Hawleyite	黄硫镉矿	CdS	等轴	硫化物及硫盐	
7	Cernyite	镉黄锡矿	Cu_2CdSnS_2	四方		J.T.Szymanski，1978
8	Cd - tetrahedrite	镉黝铜矿	$Cu_{10}Cd_2Sb_4S_{13}$	等轴		R.A.D.Pattrick，1983
9	Cd - freibergite	镉银黝铜矿	$(Cu,Ag)_{10}Cd_2Sb_4S_{13}$	等轴		Pattrick Richard，1978
10	Mn - Cadmium tetrahedrite	含锰镉黝铜矿	$Cu_{10}(Fe,Cd,Mn)_2Sb_4S_{13}$	等轴		Rene T.M.Dobbe，1992
11	Saukovite	镉黑辰砂	(Hg,Cd,Zn)S	等轴		Vasil - yev V.I.，1966
12	Niedermayrite		$Cu_4Cd(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$	等轴		G.Giester et.al.，1998

镉也可以呈单矿物形式存在于铅锌矿床中，有的以硫镉矿呈固熔体形式分布在闪锌矿中(如吉林籍安郭家岭铅锌矿）或与菱锌矿、纤锌矿共生。笔者利用《中国层控矿床》铅锌矿的数据进行相关分析统计，结果表明，Cd 与 Zn 和 Pb 正相关，其相关系数分别为 0.95 和 0.61，Cd 与 Fe 的相关性极差，表明 Cd 与 Zn 的相关最密切。

对中国铅锌矿中闪锌矿成分进行统计，结果表明，一般高温深色（黑色）闪锌矿含 Cd 最低（1100×10^{-6}～4000×10^{-6}），含 Fe 相对最高；中温红褐色—棕色闪锌矿 Cd 含量中等（1600×10^{-6}～6000×10^{-6}），Fe 含量相对中等；低温浅色闪锌矿 Cd 含量最高(1700×10^{-6}～8800×10^{-6})，Fe 含量最低。在都匀牛角塘铅锌矿中采集的闪锌矿样品，以淡黄色为主，其中 Cd 含量一般都在 1.20%以上，最高可达 1.97%，该矿床成矿温度在 100℃左右（Ye L，1999；叶霖，2000）。因此，富 Cd 的闪锌矿一般颜色较浅，形成温度较低。但并非所有铅锌矿床均如此，如赣南钨矿区，气成热液矿床中的黑色闪锌矿除含铁较高外，往往其中的 Cd 也较高，一般大于 1.00×10^{-2}，这可能与该区为富镉的地球化学区有关。

此外，不同类型铅锌矿的闪锌矿中镉含量不同（表 4-8），其中碳酸盐岩型层控矿床中闪锌矿的 Cd 含量变化较大，一些矿床的闪锌矿中镉含量很高（如牛角塘锌矿），而岩浆热液型铅锌矿中闪锌矿的 Cd 平均含量相对较高；火山热液型多金属矿床、次火山热液型多金属矿床和同生沉积型铅锌矿的闪锌矿中镉含量较低且变化范围较小。

储同庆，《重砂地球化学》（下册），南京大学地质系编，1983，P.11～27。

表 4-8　不同类型铅锌矿的闪锌矿中镉含量对比

矿床类型	碳酸盐岩型层控矿床	火山热液型多金属矿床	次火山热液型多金属矿床	岩浆热液型	同生沉积型
w(Zn)/ %	51.55～66.40	55.37～64.98	56.1～62.94	49.50～64.60	60.00
w(Cd)/ %	0.10～1.34	0.20～0.33	0.16～0.50	0.11～0.77	0.39
w(Zn)/ w(Cd)	31.27～323.81	207.84～276.85	123.30～286.9	69.95～461.43	153.85
Cd 浓集系数	7.04～55.83	7.41～11.52	8.15～10.74	4.58～32.08	14.44
矿例	密西西比河上游铅锌矿、凡口、牛角塘	小铁山、锡铁山	蔡家营、银山	水口山、大宝山、墨西哥中部铅锌矿等	不列颠诸岛

四、含镉矿床

由前面的论述可知，镉在地壳中的分布极为分散。到目前为止，世界上尚无一例独立镉矿床的报道。真正有工业意义的镉的重要来源仅限于硫化物矿床。由于镉的地球化学性质与锌十分相似（刘英俊，1984），因而，在成矿作用过程中，镉常以类质同象形式进入闪锌矿晶格并随之发生富集，根据美国矿业局估计，世界锌资源中伴生镉资源总计 600 万吨，锌储量中伴生镉约 53.5 万吨，储量基础约为 97 万吨。我国镉资源也十分丰富，全国已发现镉资源产地百余处，保有储量近 38 万吨（谷团，1998）。由于镉具有显著的亲硫性，也常常伴生于铜锡银铁等的金属硫化物矿床中，我国铅锌矿伴生镉储量相对较多，约占总储量的 90%，其次为铜矿，约占 4.2%，其余为多金属矿床和铁矿床。从图 4-1 可以看出，我国镉储量更多集中于云南、四川、广西、广东、江西、湖南和福建等地区。其中滇东北 18 个铅锌矿床中伴生镉的储量就达 9 万多吨 ，约占全国总储量的五分之一，镉资源的集中分布有利于镉的开发。图中只标明了中型、大型和超大型伴生镉矿床。

谷团（1999） 按照含镉矿床的元素组合（考虑到镉的高度分散性，以镉为主，兼顾其他成矿元素）把含镉矿床分为以下几类：

(1) Pb - Zn - Cd - S：（铅锌矿型）以兰坪金顶超大型铅锌矿为代表。澳大利亚 Lady Loretta 铅锌矿也属于这种类型。

(2) Sn - W - Cd - Zn - S：（锡石硫化物型）以都龙、大厂为代表。漂塘、箭猪坡及日本 Kaneuchi 钨矿和 Fujigatemi 钨矿均属于此类。

(3) Ag - Cd - Pb - Zn - S：（独立银矿型）以四平三门银矿和破山独立银矿为例。

(4) Fe - Cd - S：（硫铁矿型）以广东阳春黑石岗硫铁矿为例。

(5) Cu - Cd - S：（铜多金属组合型）以湖南七宝山和瑞典 Tunaberg 铜矿为代表。

柳贺昌，滇东北铅锌矿规律与预测（送审稿），1994。

谷团，牛角塘独立镉矿床初步研究，中国科学院地球化学研究所硕士论文，1999，11。

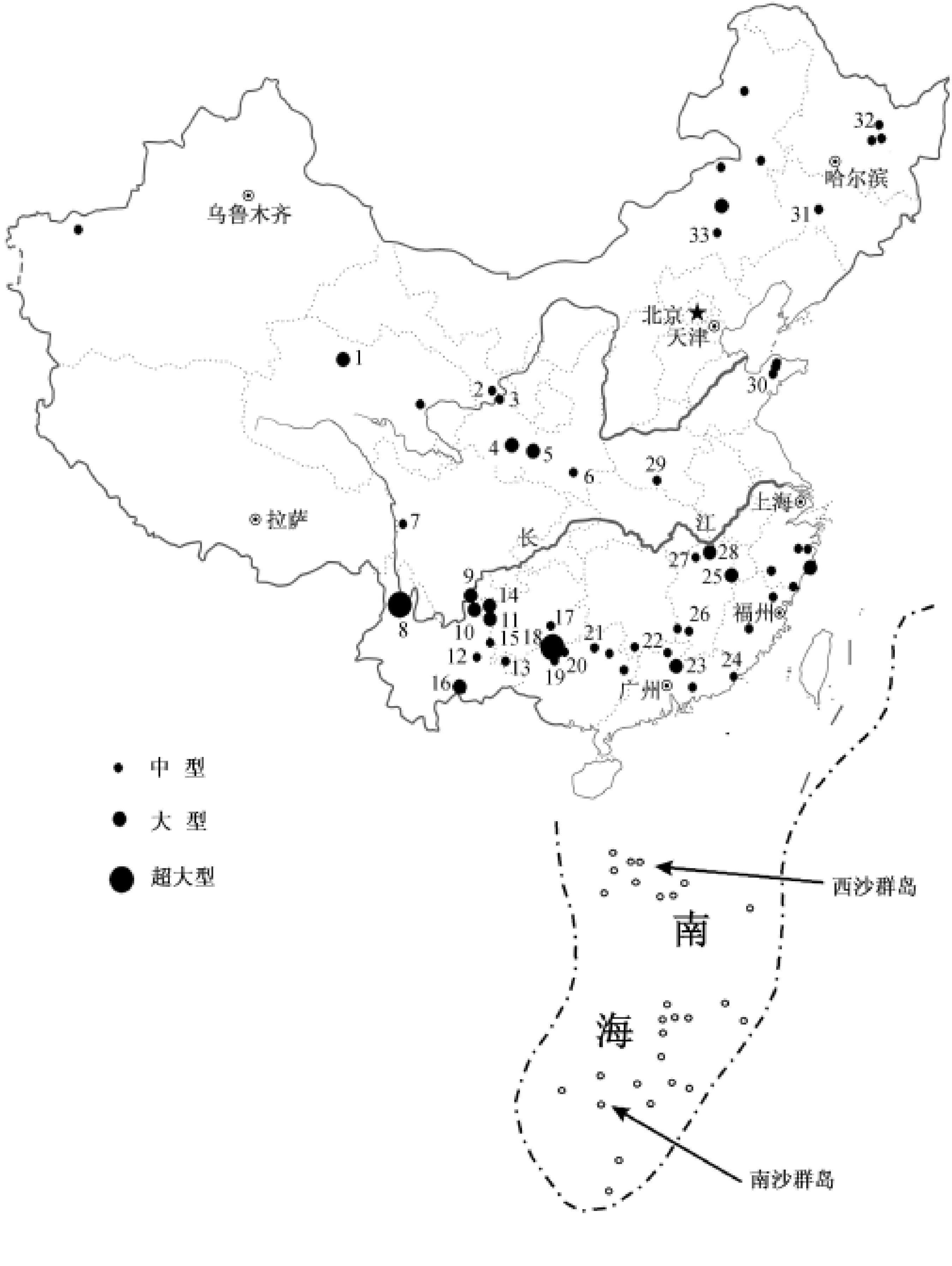


图 4-1　中国伴生镉矿床分布图

（据谷团，1999，修改）

1—锡铁山含镉铅锌矿床；2—小铁山含镉铅锌矿床；3—白银厂含镉多金属银矿床；4—厂坝含镉铅锌矿床；5—银母寺含镉银矿床；6—银洞子含镉银矿床；7—呷村含镉多金属银矿床；8—金顶含镉铅锌矿床；9—大宝山含镉铅锌矿床；10—大梁子含镉铅锌矿床；11—麒麟厂含镉铅锌矿床；12—奕良铅锌矿床；13—罗平铅锌矿床；14—巧家铅锌矿床；15—老厂含镉锡矿床；16—都龙含镉锡锌多金属矿床；17—牛角塘富镉锌矿床；18—大厂含镉锡铅锌锑多金属矿床；19—箭猪坡含镉锡锌多金属矿床；20—拉么含镉铅锌矿床；21—泗顶含镉铅锌矿床；22—凡口含镉铅锌矿床；23—大宝山含镉铜铁铅锌多金属矿床；24—后婆坳锡铅锌银多金属矿床；25—冷水坑含镉铜银多金属矿床；26—漂塘含镉钨锡多金属矿床；27—武山含镉铜银多金属矿床；28—城门山含镉铜银多金属矿床；29—破山含镉独立银矿床；30—十里堡含镉银多金属矿床；31—山门含镉银矿床；32—西山含镉铁多金属矿床；33—林西含镉银矿床

第二节　牛角塘大型镉锌矿床

一、前言

贵州省都匀牛角塘锌矿床是目前镉含量最高的矿床，它的镉含量比地壳克拉克值高 5～6 个数量级，比工业对铅锌矿伴生镉的工业要求高几十到千倍，是不是独立镉矿床还有争议。有的称为独立镉矿床（刘铁庚，2000），有的称为富镉的锌矿床（叶霖，2000）。概缘于此，有工业意义的镉目前主要源于硫化物矿山的伴生镉。由于镉的地球化学行为与锌十分相似，在成矿过程中常与锌共生在一起，形成富集。所以铅锌矿床中，特别是低温铅锌矿床中有较高或最高的镉含量。

过去的研究主要集中在测试各种岩石（马东升，1989；Butler，1967）和陨石（Kevin，1974）的镉含量，水体中的镉含量和对环境的影响（何遂元，1989；周福俊，1987）。镉的地球化学，尤其是矿床地球化学研究的很少，仅有一些金属矿床中镉含量的论述。

众所周知：镉主要伴生在金属矿中，特别是低温硫化物矿床中。这些矿床的元素组合给我们研究可划分为 7 种类型：①Zn - Pb - Cd 型（即铅锌型），以富锌矿床为主，如贵州牛角塘镉锌矿床。该种类型是目前镉的最重要的来源；②Ag - Pb - Zn - Cd（银铅锌型），如江西冷水坑，内蒙古甲乌拉，查干布拉根，河南破山和辽宁四平山门等银矿床的镉含量一般都达（0～1000）$\times 10^{-6}$，最高达 2603$\times 10^{-6}$。随着银矿的大量开发，该类型将成为镉的重要来源之一；③Ag - Mn - Cd 型（银锰型），如内蒙古额仁套勒盖银锰矿床和广西凤凰山银锰矿，镉含量为（0～1000）$\times 10^{-6}$；④Sn - W - Cd（锡石硫化物型），以都龙、大厂，漂塘钨矿，箭猪坡钨矿及日本的 Kaneuchi 钨矿，Fujigatemi 等钨矿床为代表；⑤Fe - Cd（硫铁矿型）以广东阳春黑石岗硫铁矿为代表；⑥Cu - Cd（铜多金属组合型），如湖南七宝山铜矿，瑞典 Tunaberg 铜矿和西天山一些铜矿；⑦U - Cd 型（铀镉型），如湖南溆浦 301 矿铀矿。

牛角塘镉锌矿床位于贵州省都匀市近郊。贵州铅锌矿分布既广泛又聚集，也就是说全省 83 个县、市，有 59 个县、市有铅锌矿床（点）分布，但 60％以上的矿床（点）集中于黔西地区（从威宁 - 赫章到纳雍 - 织金的 NW 向成矿带）和黔东地区（从松桃 - 铜仁到都匀 - 三都的 NNE 向狭长成矿带）两个地区。黔西成矿带富银，黔东成矿带富镉。黔东成矿带不仅铅锌矿床中有极高的镉含量，而且其他矿床中也很高的镉含量。该成矿带的镉含量由中部向两端有增加趋势。已发现的两个镉矿床，一个是牛角塘镉锌矿床，位于矿带的西南端，一个是湖南的叙浦三〇一铀镉型　矿床，位于矿带的东北端。

二、地质构造特征

（一）区域地质背景

区域地质构造背景是研究矿床形成机理非常重要的一环，只有搞清了区域地质构造背景，才有可能提出具有说服力的成矿机理。黔东铅锌成矿带位于扬子准地台和江南褶皱带

湖南地质局实验室，溆浦 301 矿区镉的运移富集过程初探，1973。

两大构造单元的过渡带（贵州省地质矿产局，1987）。

黔东铅锌成矿带基本沿一条 NE 向的蔓洞区域大断裂分布。蔓洞大断裂是一组平行或近于平行的断层组成，长度大于 50km，走向 NE40°～50°，倾向 NW，倾角 60°～75°，宽 20～60m，最大断距 400m。NW 盘上升，SE 盘下降。蔓洞大断裂还是一同生断层，并多次复活。致使断层两侧的岩性明显不同，如杷榔组与乌训组实为同一地层，因其岩性不同，而命名为两个组名。位于断层 NW 盘的为杷榔组，主要为页岩夹泥灰岩；位于断层 SE 盘的为乌训组，主要由灰岩和泥灰岩组成，具深水沉积特征（李明道，1998）。

牛角塘镉锌矿床位于蔓洞大断裂的西南端，蔓洞断裂贯穿矿区。蔓洞断裂在矿区产生许多分枝，成帚状向南西撒开。而镉锌矿化就赋于这些分枝断裂两侧的下寒武统清虚洞组藻类白云岩中。矿区除发育一组 NE 向的断裂外，还发育近 SN、NW 和 EW 向的三组断层。NE 向的一组控制着矿化的分布，即控矿构造。其他三组断层规模都不大，对矿体有一定的错动和破坏作用（图 4-2）。

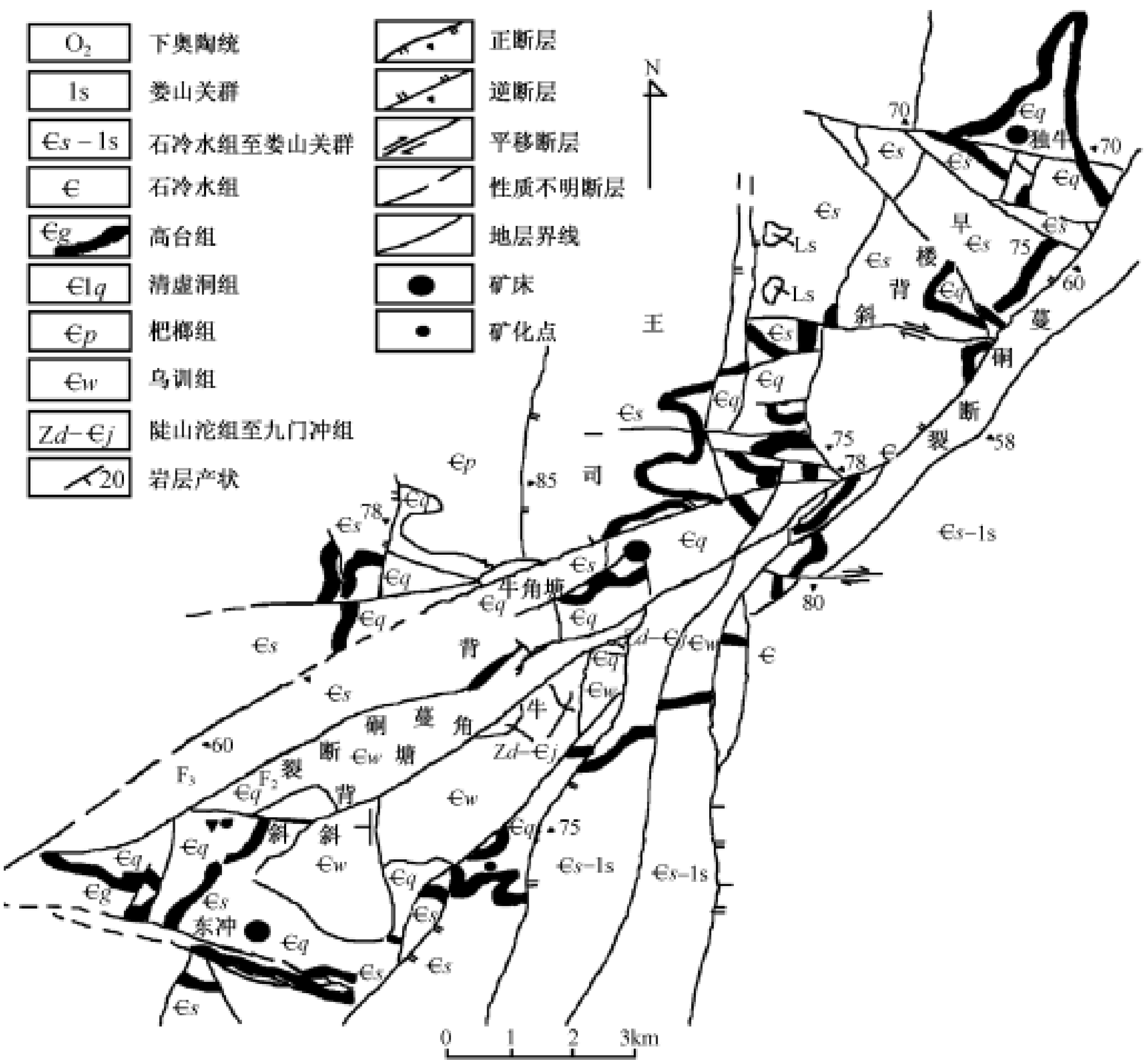


图 4-2　牛角塘矿区地质图

矿区褶皱不发育，只有一些平缓的，小的箱状褶曲。较大的王司复背斜轴向近 SN，两翼平缓，略成对称，倾角一般 10°～15°，局部稍陡，牛角塘矿床位于其 SE 翼。在小背

斜褶曲轴部，矿层增厚，加富；在小向斜褶曲的轴部变贫，减薄。

矿区主要出露上震旦统和寒武系。上震旦统和下寒武统主要是一套浅海—滨海相碳酸盐岩和细碎屑岩，其次是黑色页岩，泥岩和硅质岩。中—上寒武统由白云岩、泥质白云岩和页岩组成。Cd、Zn 矿化主要赋存在下寒武统清虚洞组（$_1q$）藻类白云岩中。清虚洞组分为上、下个岩两段。Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ矿化层赋于第二岩性段白云岩中。高台组（$_2g$）为一套互层的含黄铁矿炭质页岩，粉砂质、白云质页岩。石冷水组（$_2s$）以白云岩为主，分上、下两段，第一段含有闪锌矿和方铅矿化，称第Ⅳ矿化层，但没工业意义。赋矿白云岩都是中厚层中—细粒白云岩，含有大量的藻类化石，在镜下看到密密麻麻非常拥挤的藻类化石（图版 V-7）和其他生物化石碎屑。矿层顶部往往有一层厚度不等的黑色页岩和炭质砂质白云岩，对 Zn、Cd 的富集成矿可能起着屏蔽作用。

（二）矿床地质

牛角塘镉锌矿床有 90 个矿体，均成层状、似层状产出，与围岩为整合接触，且为渐变关系。矿体一般长 150～500m，宽 50～200m，倾角较缓，通常小于 20°。最大的矿体是Ⅱ矿化带的$Ⅱ_C$矿体，层状，长 850m，最大宽度 500m，倾向 NW，倾角 15°～20°。厚度变化系数为 62.14%，品位变化系数为 62.82%～82.17%。属于厚度稳定，品位变化均匀的矿体。矿化强烈地段与$Ⅱ_A$连在一起。$Ⅲ_C$矿体是本矿床第二大矿体，似层状，长 560m，宽 220m，倾向 NW，倾角 10°～20°。矿体南厚北薄，厚度变化系数为 82.7%，Zn 的变化系数为 53.07%。厚度与含量成反比关系，厚度越大，品位越低，属于厚度不稳定，品位变化均一的矿体（陈国勇，1992）。

（三）矿石结构构造特征

矿石以块状和稠密浸状构造为主，还有大量的鲕状、草莓状和结核状构造，生物碎屑构造和微层理构造，偶见角砾状构造。结核分黄铁矿结核和闪锌矿结核（图版 V-8）。鲕体或草莓体也分黄铁矿鲕体或草莓体（图版 VI-1）和闪锌矿鲕体或草莓体（图版 VI-2），还有非常圆的球形闪锌矿（图版 VI-3）。黄铁矿鲕体或草莓体主要由黄铁矿组成，还有少量的白铁矿、闪锌矿和白云石。闪锌矿鲕体或草莓体主要是闪锌矿，其次是黄铁矿，还有少量的纤锌矿和白云石。还见到以白云石为主，还有黄铁矿和闪锌矿共同构成鲕粒或草莓体。表明黄铁矿，闪锌矿和白云石可能同时形成。张爱云等认为草莓状黄铁矿是低级藻类集合体（张爱云，1987）。陈庆认为草莓状黄铁矿是矿化的群体微生物，并在现代海洋中未固结的沉积物中发现了草莓状黄铁矿，并类似于矿床中发现的草莓状黄铁矿（陈庆，1981）。微层理构造主要是白云石条带与闪锌矿或/和黄铁矿条带构成。矿石以中 - 细粒等粒结构为主，还有交代结构、胶状结构（图版 VI-4）和包晶结构，表明矿石具有明显的沉积特征，同时也存在后期热液的叠加改造作用。

（四）矿物组成

金属矿物主要有闪锌矿和黄铁矿，次之为方铅矿、白铁矿、纤锌矿和菱锌矿，还有少量的异极石、褐铁矿、毒砂、辉锑矿和雄黄，以及硫镉矿、菱镉矿、方镉矿（?）和自然银等。脉石矿物主要是白云石，还有少量的方解石、粘土矿物和石英，偶见重晶石和石膏。为一套典型的低温矿物组合。

闪锌矿基本全为细粒的浅色闪锌矿，主要为浅黄色、浅黄褐色、浅红棕色、淡灰绿色和无色等。晶形除他形粒状和半自形的闪锌矿外，还有许多草莓状、结核状和球形闪

锌矿。在镜下常常见到闪锌矿草莓体核心有一红棕色或红褐色环（图版 VI-2）。闪锌矿中常见方铅矿，黄铁矿和白云石包体，有时还见到硫镉矿包裹体。黄铁矿也以中细粒为主，其中可见闪锌矿包体和白云石包体。表示闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和白云石为同生的。

（五）原生硫镉矿的发现

以前人们普遍认为硫镉矿是次生的，多产于硫化物矿床的氧化带（王璞，1987）。在牛角塘镉锌矿床却发现了原生硫镉矿。本矿床硫镉矿有七种产出形式：①呈大小不等，形状不规则的粒状集合体产于硫化物（黄铁矿、闪锌矿和方铅矿）晶粒间（图版 VI-5）；②以包体的形式存于闪锌矿中或黄铁矿中，硫镉矿的形态各异，有不规则粒状、蠕虫状、树枝状（图版 VI-6）；③围绕黄铁矿中方铅矿包裹体的周围分布（图版 VI-7）；④以硫镉矿细脉形式产于闪锌矿中（图版 VI-8）；⑤分布在菱锌矿粒状集合体中的硫镉矿和菱镉矿；⑥与菱锌矿一起组成细脉插白云石；⑦呈薄膜状或贝壳状产于氧化矿石裂隙表面。前四种产出形式的硫镉矿可能是原生的，后三种产出形式的硫镉矿可能是次生的。

镉比锌有更强的亲硫性，碱性也比锌强，所以，当镉达到一定浓度时，在弱碱性的还原环境形成硫镉矿的可能性比闪锌矿大。牛角塘镉锌矿床的闪锌矿中发现硫镉矿包裹体就是有力证据。此外，核工业部 309 队认为在溆浦 301 铀镉矿围岩中也发现了原生硫镉矿 。

（六）矿石类型

根据矿石的氧化程度把矿石分为强氧化矿石、弱氧化矿石和原生矿石。矿石的氧化程度原想根据 $w(Fe_2O_3)/w(FeO)$ 的比值划分，但是由于样品的粉碎和分析过程全部暴露于空气中进行，有一部分 FeO 氧化为 Fe_2O_3，致使上述想法未能实现。现根据样品中褐铁矿和硫化物的含量进行划分，原生矿石是矿石中不含或含非常微量的褐铁矿。强氧化矿石是矿石中几乎不含或含极少量的硫化物，即铁帽或接近铁帽。二者间的矿石划归为弱氧化矿石。原生矿石依据金属矿物的含量分为方铅矿闪锌矿矿石，黄铁矿闪锌矿矿石和闪锌矿矿石。方铅矿含量在 > 1%，闪锌矿含量 > 5% 者称方铅矿闪锌矿矿石。黄铁矿和闪锌含量均 > 5% 者为黄铁矿闪矿矿石。方铅矿含量 < 1% 和黄铁矿含量 < 5% 者为闪锌矿矿石。

三、地球化学特征

（一）分析方法

采用原子吸收光谱仪测定 Cd、Ga、Ge、Ag、Pb、Zn 和 Fe，并抽样经过中国科学院地球化学研究所矿床开放实验研究室 ICP-MS 复查（测试者漆亮高级工程师），其结果与原子吸收光谱仪的测试结果基本一致，误差通常为 5%～10%，最大误差不超过 25%。Ag 的复查结果与原子吸收光谱的测试结果明显不同，误差一般 30%～60%，最大误差大于 100%。因为 Ag 的 ICP-MS 分析结果误差大。

（二）矿石的化学成分

矿石的化学成分比较简单，仅有 Cd 和 Zn 的含量达到工业开采的要求，Ag、Ga、Ge 和 Pb 具综合利用的价值。矿石中有用元素含量见表 4-9。从表 4-9 可看出：Cd 极大富集，其含量基本都在 1000×10^{-6} 以上，最高达 1.43%，平均为 4262×10^{-6}。比地壳克拉克值

湖南地质局实验室，溆浦三〇一矿区镉的运移富集过程初探，1973。

表 4-9　不同类型矿石一些元素含量一览表

矿石类型		样号	Ga	Ge	Cd	Ag	Pb	Zn	Fe	资料来源	Zn/Cd
			10^{-6}				%				
原生矿石	方铅闪锌矿矿石	H - 13	17.7	5.9	1527	17.536	27.931	11.88	2.12	本书	77.8
		I - 29	52.1	26.7	2335	18.245	19.242	20.84	6.42		89.3
		MP - 9	5.5	10.1	1300	12.51	15.18	8.70	0.32		66.9
		MP - 7	6.4	10.7	1800	8.01	16.94	8.90	0.73		49.4
		MP - 13	9.2	18.6	6700	40.98	23.61	11.31	3.15		16.9
		DL - 9	8.7	4.6	1579	20.51	30.88	8.41	0.88		53.3
		平均值	16.6	14.4	2540	19.63	22.30	11.67	1.77		46.0
	黄铁矿闪锌矿矿石	H - 22	5.4	8.6	539	22.75	0.25	4.42	21.11	本书	82.0
		H - 1	27.9	17.1	2814	22.75	0.06	20.52	22.98		72.9
		I - 12	34.4	56.7	2006	14.46	0.124	18.31	10.41		91.3
		H - 11	29.6	55.8	3922	18.95	0.069	27.01	10.41		68.9
		H - 3			2036	22.75	0.493	9.94	19.43		48.8
		E - 2			2335	23.22	0.083	12.21	17.39		52.3
		CH - 11			6766	25.12	0.090	27.73	13.09		41.0
		H - 5			2006	21.56	0.169	17.40	11.93		86.7
		H - 10			2964	14.45	0.055	22.14	11.51		74.7
		CE - 8			3353	25.83	0.138	23.77	9.77		70.9
		H - 4	16.5	5.1	3054	18.72	0.024	12.34	8.01		40.4
		E - 1	33.9	58.1	4163	22.04	0.11	23.08	4.10		55.4
		D - 2			1048	22.04	0.021	6.82	1.50		65.1
		W2 - 1	8.5	27.6	3300	17.52	0.076	20.34	12.48		61.6
		W2 - 2	18.5	8.0	3105	17.94	0.052	18.60	31.36		59.9
		Y - 3	7.0	4.8	2212	6.44	0.044	9.96	20.44		45.0
		L2 - 8	7.3	2.6	3811	17.22	0.038	19.56	24.8		51.3
		L3 - 7	3.8	15.2	2900	15.63	0.026	16.99	9.14		58.6
		L3 - 1	4.8	10.5	4600	19.95	0.06	17.57	12.97		38.2
		平均值	17.6	25.6	3138	19.29	0.10	18.35	14.97		61.2
	闪锌矿矿石	I - 13			9850	35.78	0.038	28.70	2.54	本书	68.9
		B - 1	37.4	37.5	8263	24.17	0.062	26.03	2.26		48.8
		IB - 1			8353	26.07	0.066	26.43	2.40		52.3
		CA - 14			5898	16.59	0.045	23.31	3.45		41.0
		H - 2			4072	22.99	0.034	18.31	1.17		86.7
		CA - 18			2635	14.46	0.103	17.92	0.88		74.7
		CA - 22			2036	30.10	0.024	12.14	0.51		70.9
		Zw - 1	3.0	4.1	5914	17.18	0.027	12.96	6.10		40.4
		ZW - 3	4.3	10.9	2109	14.22	0.013	8.37	1.43		55.4
		Dl - 3	5.7	11.9	14300	9.96	0.026	20.7	2.47		65.1
		DL - 1	5.8	10.1	9100	15.87	0.041	19.76	5.13		61.6
		SZ - 3	6.9	23.8	4800	8.25	0.022	17.88	0.62		59.9
		DL - 8	11.2	9.6	2969	20.12	0.133	9.60	0.89		45.0
		平均值	10.6	15.4	6177	19.67	0.049	18.62	1.79		51.3

续表

矿石类型	样号	Ga	Ge	Cd	Ag	Pb	Zn	Fe	资料来源	Zn/Cd
		10^{-6}				%				
弱氧化矿石	B-7	33.5	54.5	7515	30.81	0.062	28.44	6.89	本书	37.8
	B-6	17.7	19.9	8623	22.51	0.079	26.43	13.48		30.7
	H-23			3683	20.14	0.097	22.51	8.81		61.1
	CB-7	11.6	9.2	6078	29.38	0.124	18.83	31.47		31.0
	A-23			3683	20.14	0.097	22.51	8.81		61.1
	SJ5-5	0.0	0.0	4041	17.71	0.062	19.86	11.96		49.1
	Dl-5	7.5	13.4	2100	19.89	0.095	17.77	24.54		84.6
	Dl-7	12.3	17.8	9500	22.44	0.147	24.56	33.43		25.9
	B-9	19.2	10.4	4611	15.88	0.052	22.27	7.30		48.3
	IB-9	20.5	23.4	4820	12.80	0.048	23.25	7.40		48.2
	平均值	15.3	18.6	5465	21.17	0.086	22.64	15.41		41.4
强氧化矿石	I-4	11.3	10.3	479	5.40	0.183	5.13	46.05	本书	107.1
	H-22	5.4	8.6	539	22.75	0.250	4.42	26.16		82.0
	平均值	8.4	9.5	509	19.07	0.217	4.78	36.11		93.8
全矿床	平均值	14.8	19.0	4262	20.33	2.863	17.87	10.72		41.9
	含量范围	0.0～52.1	0.0～58.1	479～14300	8.25～40.98	0.013～30.88	4.42～28.70	0.32～46.05		16.9～107

注：本书的数据由中科院地化所地化所李荪蓉和鼓绍松等高级工程师分析。

(0.2×10^{-6}) 高5～6个数量级，比工业对铅锌矿床伴生Cd的工业要求高几十倍到千倍。是国内外金属矿床中含Cd最高的矿床。国内外其他铅锌矿床的Cd含量通常为100×10^{-6}～500×10^{-6} (涂光炽，1984；王育民，1988；Yasuhiro，1988)，其中含量最高的是我国柴河铅锌矿床，Cd含量在2000×10^{-6}以上，其中铁铅锌矿石Cd的含量达3790×10^{-6} (涂光炽，1984)。

矿石类型不同，镉含量也不同。对于原生矿石来讲：闪锌矿矿石的镉含量最高，为方铅矿闪锌矿矿石的3.91倍，黄铁矿闪锌矿矿石的1.97倍。也就是说：方铅矿闪锌矿矿石的镉含量最低，其次是黄铁矿闪锌矿矿石。黄铁矿闪锌矿矿石的Ge (平均为25.6×10^{-6}) 和Ga (17.8×10^{-6}) 含量最高，均比闪锌矿矿石高66%以上，比方铅矿闪锌矿矿石分别高78%和6%，表示Ge和Ga可能与黄铁矿关系密切。Cd与Zn呈正相关关系(图4-3)，相关系数为0.68398 ($n=48$)，说明Cd与闪锌矿有关。Cd与Ga、Ge均无明显的关系。

牛角塘镉锌矿床的锌含量平均为17.89%，最高达38.70%，富集系数在2553以上。而铅含量较低，一般$<0.1\%$，只有个别矿体的局部地段含量达10%以上。银含量虽不算很高，但比较稳定，一般在15×10^{-6}～30×10^{-6}之间，最高40.98×10^{-6}，平均含量为

谷团，牛角塘独立镉矿床初步研究（硕士学位论文），1999。

20.33×10^{-6}。Ge含量变化大，一般变化在 $n\times10^{-6}\sim30\times10^{-6}$，最高到 58.1×10^{-6}，平均为 19.0×10^{-6}，富集系数为12.7。比工业对铅锌矿中伴生Ge的要求还高1.9倍。Ga含量从 $0.00n\times10^{-6}$，到 101×10^{-6}，平均为 42.1×10^{-6}，富集系数为2.8。

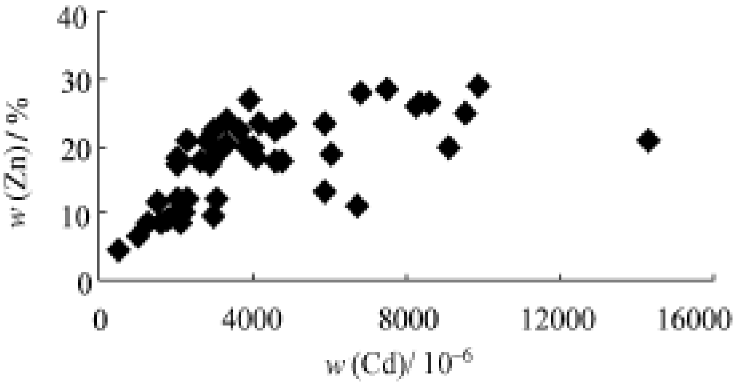


图4-3 牛角塘镉锌矿床的 w(Zn) - w(Cd) 图

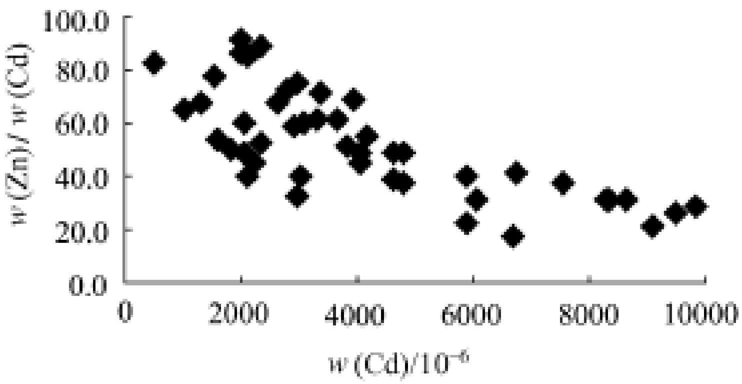


图4-4 牛角塘镉锌矿床的 w(Cd) - w(Zn)/ w(Cd) 图

原生矿石与氧化矿石相比，强氧化矿石Cd、Zn、Ge和Ga等产生贫化，分别比闪锌矿矿石低683%、390%、162%和124%，但比地壳克拉克值和区域地层中相应元素的含量高几到几百倍。表明强氧化矿石（包括铁帽）的Cd和Zn含量可以作为这类矿床的标志。弱氧化矿石与原生矿石比，Cd和Zn显著富集。说明风化淋滤早期可形成Cd、Zn的次生富集。

矿石的 w(Zn)/ w(Cd) 比值一般为35～85，最大比值为107.1，明显小于其他矿床的比值。其他金属矿床的 w(Zn)/ w(Cd) 比值一般大于100，最大的达513（涂光炽，1984；王育民，1988；Yasuhiro，1988）。刘英俊等（1984）指出 w（Zn）/ w（Cd）比值通常为100～300，表示本矿床Cd的富集系数比Zn大。w(Zn)/ w(Cd) 与Cd成负相关关系（图4-4），相关系数为0.6840（$n=48$），暗示Cd可能以类质同象存在于闪锌矿中。

矿石类型不同，w(Zn)/ w(Cd) 比值差别明显。方铅矿闪锌矿矿石的 w(Zn)/ w(Cd) 值最小（40.6），黄铁矿闪锌矿矿石的值最大（61.2），闪锌矿矿石的值居中（51.3）。原生矿石与氧化矿石相比，弱氧化矿石的 w(Zn)/ w(Cd) 值最小（41.4），强氧化矿石的值最大（61.2），原生矿石居中。由于Zn比Cd活泼，在风化淋早—中期，Zn优先被淋失掉，Cd还以CdS的形式残留原地。虽然 $CdSO_4$ 与 $ZnSO_4$ 有相同的溶解度，但由于Cd比Zn有较大的离子半径和较低的能量系数，能长期停留于水中，在风化淋滤晚期，Cd比Zn贫化的更强烈。

（三）镉的赋存形式

矿石中镉有三种存在形式，即类质同象、独立矿物和吸附形式。其中以类质同象形式存在镉最重要，约占矿石镉的87.86%，独立矿物的镉占矿石镉的12.14%，估计还有少量的镉以吸附形式存在。类质同象形式存在的镉主要分布在闪锌矿中，约占矿石镉含量的82.20%。其余矿物对矿石的贡献排序是：独立镉矿物—菱锌矿—黄铁矿—方铅矿—白云石（表4-10）。

表 4-10　主要矿物对矿石中镉的贡献

矿物	样品数	含量/ %	矿物中镉含量/ 10^{-6}	矿物的贡献量/ 10^{-6}	矿物贡献率
闪锌矿	89	26	12876	3605.28	82.20
独立镉矿物	44	0.1	532500	532.5	12.14
菱锌矿	7	2	4637	92.74	2.11
黄铁矿	9	14	448	62.72	1.43
方铅矿	16	2	2649	52.98	1.21
白云石	8	58	165	40.02	0.91

闪锌矿（包括纤锌矿）中镉的含量最高，一般为 1000×10^{-6}～30000×10^{-6}，所以闪锌矿中最高镉含量达 75%（因为闪锌矿与硫镉矿为连续类质同象系列），平均为 1.29%（镉含量 > 10%的不参加平均）。比国内外闪锌矿的镉含量高三倍多。国内外闪锌矿的镉含量通常为 200×10^{-6}～1000×10^{-6}（涂光炽，1984；王育民，1988；Yasuhiro，1988），美国科罗拉多州中部一些铅锌矿床闪锌矿的镉含量最高的，达 5000×10^{-6}～18500×10^{-6}，我国柴河铅锌矿闪锌矿的镉含量也很高，平均为 4960×10^{-6}。闪锌矿中的镉（除偶见硫镉矿的包体外），主要成均匀分布，呈类质同象形式存在。菱锌矿、方铅矿、黄铁矿和白云石的镉含量也很高，比国内外相应矿物的镉含量高几十到几万倍。由于 Cd^{+2} 可以置换 Ca^{+2}，白云石的镉可达 165×10^{-6}，比地壳克拉克值（0.2×10^{-6}）高八百多倍，比碳酸盐岩的平均丰度（0.035×10^{-6}）高 5 个数量级。

（四）闪锌矿 - 硫镉矿可能存在为连续的矿物系列

由于以前测得闪锌矿中镉含量很少超过 1.8%（涂光炽，1984；Yasuhiro，1988），纤锌矿可达 6% 以上，因而人们普遍认为镉只能有限的置换闪锌矿中锌。鉴于 CdS 与 ZnS 有同样的结晶化学性质——同属闪锌矿型结晶类型结构，相同的四面体配位，相同的价态和接近的原子半径（前者 1.333×10^{-10}m，后者 = 1.490×10^{-10}m）和共价半径（前者 = 1.25×10^{-10}m，后者 = 1.48×10^{-10}m），表明 Cd 和 Zn 可以进行完全类质同象置换。王璞等指出：两个元素的原子（离子）半径 $R_1 - R_2/ R_2 < 15\%$时，可以进行完全类质同象置换（王璞，1987）。而 Cd 和 Zn 的原子半径比（$R_{Cd} - R_{Zn}/ R_{Zn}$）为 11.78%，表明 Cd 与 Zn 可以完全的类质同象代替。而且过也曾有纤锌矿的 Cd 含量达 49.6%云的报道（王璞，1987），只是没人作系统的研究，而没认识到。我们多次用不同方法的反复测试，发现牛角塘镉锌矿床中锌硫化物的 Cd 可从低含量连续变化到高含量（0.0467%～75.14%），硫镉矿中的 Zn 含量相应地从高含量连续变化到低含量（66.64%～2.43%）（表 4-11），而且 Zn 与 Cd 呈现出很好的负相关关系，一个光片的相关系数为 - 0.99752（n = 13，图 4-5），或多个光片的相关系数为 - 0.98063（n = 34，图 4-6）。也得到透射电镜的证实（图 4-7～4-9）。同时又发现菱锌矿与菱镉矿中的 Cd 与 Zn 含量呈现负相关，而且是连续变化的（图 4-10～4-12）。进一步证明 Zn 与 Cd 是完全可以连续类质同象置换的。

表 4-11　闪锌矿 - 硫镉矿（菱锌矿）电子探针分析结果（w_B/ %）

测点	P - 1	P - 2	P - 3	P - 4	P - 5	P - 6	P - 7	P - 8	P - 9	P - 10	P - 11	P - 12
Zn	54.61	63.18	19.77	38.64	57.64	64.67	19.54	64.68	15.98	21.51	34.03	46.66
Cd	1.60	1.94	58.48	44.60	17.26	18.42	57.37	1.69	61.05	56.95	48.71	25.32
S	29.41	33.60	21.72	16.75	16.10	16.85	23.09	33.59	21.04	21.48	17.24	27.64
Fe	0.09	0.05	0.03	0.01	0.02	0.06	0.00	0.04	0.38	0.06	0.03	0.00
总量	85.71	98.77	100.00	100.00	90.85	100.00	100.00	100.00	98.45	100.00	100.00	99.62
测点	P - 13	P - 14	P - 15	P - 16	B - 1	B - 2	B - 3	B - 4	B - 5	B - 6	B - 7	B - 9
Zn	55.51	61.36	62.64	77.03	66.62	52.07	66.28	11.05	10.34	8.90	7.68	26.3
Cd	13.78	6.72	2.98	2.31	1.47	22.29	1.47	62.20	60.93	65.84	68.50	46.23
S	30.70	32.06	33.40	20.61	34.64	25.06	32.96	20.18	19.74	21.47	20.36	25.08
Fe	0.01	0.02	0.05	0.05	1.02	0.39	1.03	0.04	0.05	0.04	0.06	0.17
总量	100.00	100.15	99.05	100.00	103.75	99.80	101.70	93.46	91.06	96.25	96.59	97.77
测点	B - 10	B - 12	B - 13	Ⅲ - 4	DL - 6	DL - 6	DL - 6	Ⅲ龙 - 1	DL - 6	DL - 6		
Zn	34.87	6.13	20.58	7.81	5.98	2.43	27.18	22.59	6.7	5.33		
Cd	37.91	69.11	52.17	70.39	72.55	75.14	44.71	56.73	68.73	69.68		
S	26.90	20.96	23.19	21.34	18.19	21.73	27.95	18.7	22.75	22.71		
Fe	0.32	0.08	0.09	0.44	0.53	0.71	0.05	0.14	0.46	0.34		
总量	100.00	96.26	96.02	99.98	98.95	100.01	99.89	98.18	98.28	98.06		

注：P1 - P16 测点为 L3 - 21 光片，B1 - B13 测点为 N - 1 光片的，均由武汉工业大学叶先贤教授测试；余者为谷团的资料。

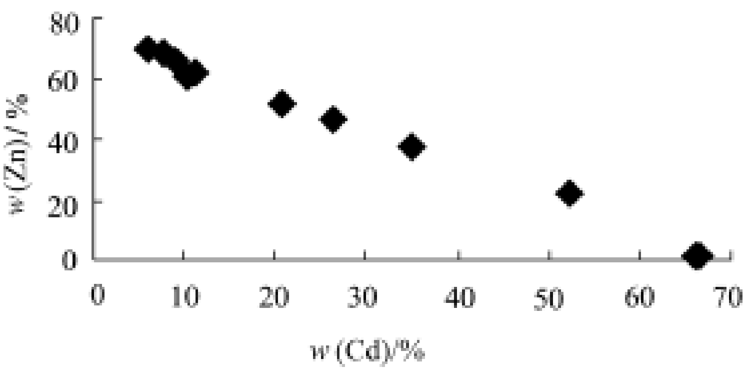


图 4-5　L3 - 21 样品闪锌矿的 w(Cd) - w(Zn) 图

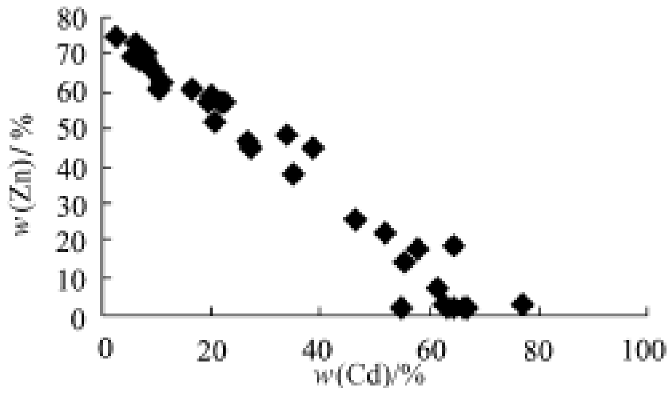


图 4-6　闪锌矿-硫镉矿的 w(Zn) - w(Cd) 图

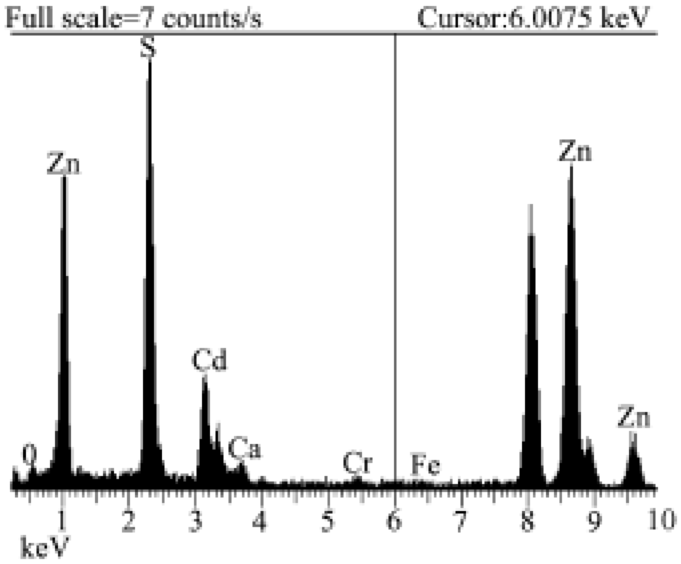


图 4-7　硫镉矿透射电镜扫描图(样品号 H - 12)

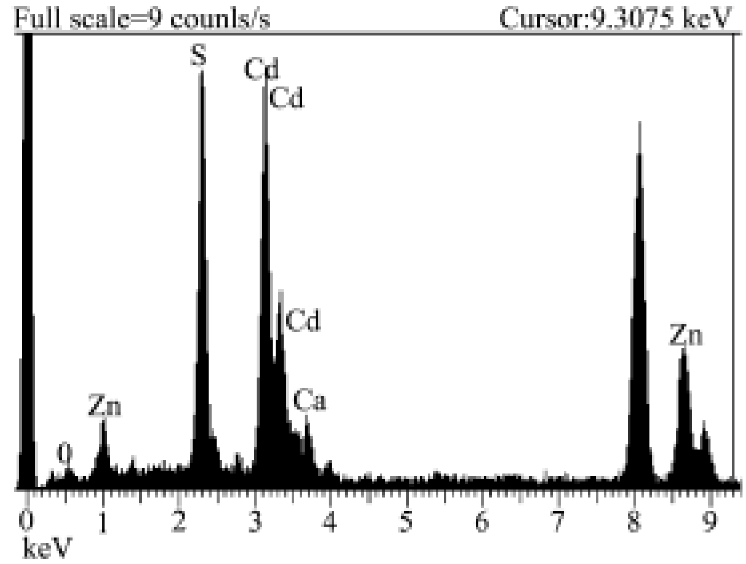


图 4-8　闪锌矿透射电镜扫描图(样品号 H - 12)

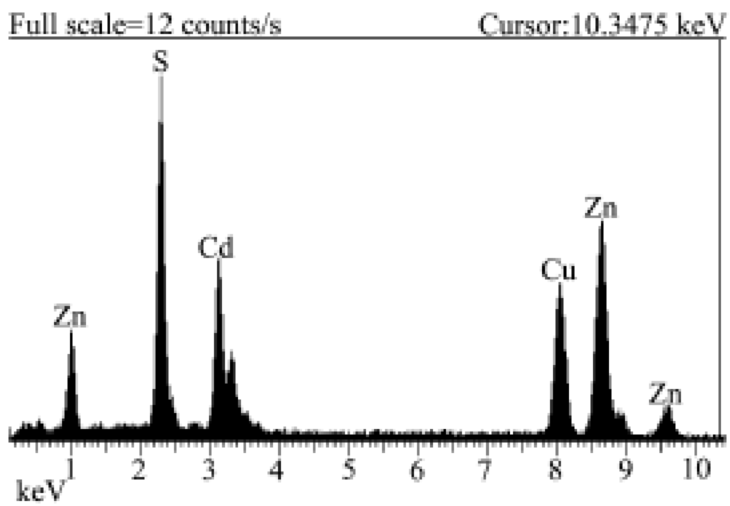


图 4-9　闪锌矿的透射电镜扫描图(样品号 H-12)

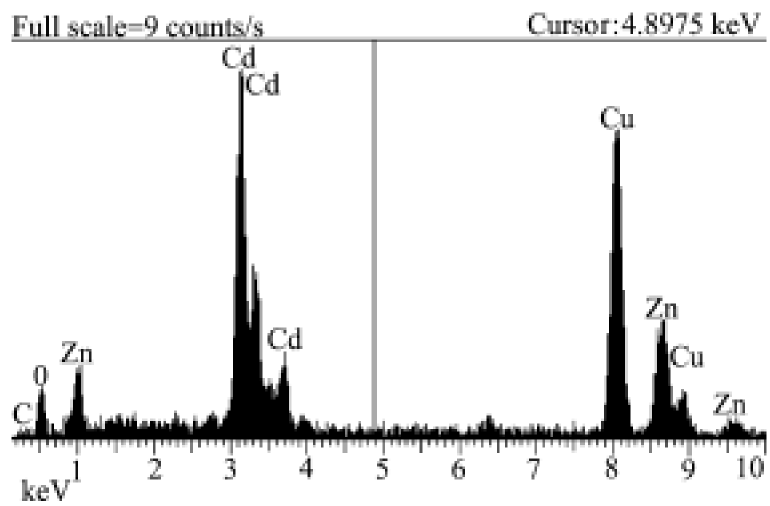


图 4-10　菱镉矿透射电镜扫描图(样品号 B - 1)

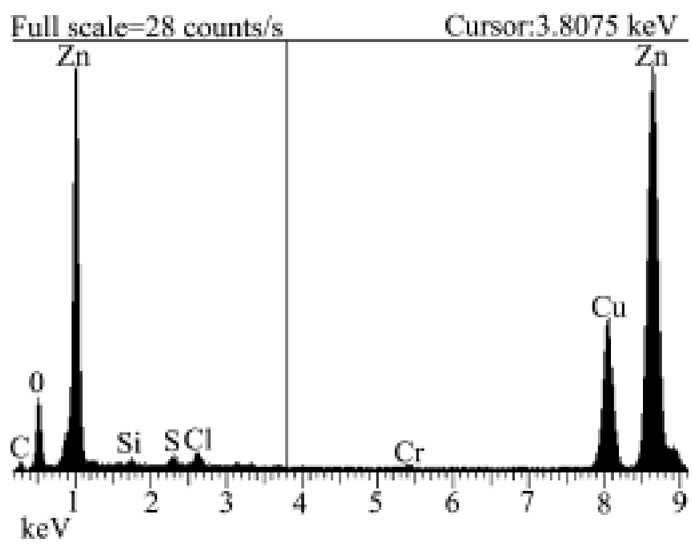


图 4-11　菱锌矿的透射电镜扫描图(样品号 I - 6)

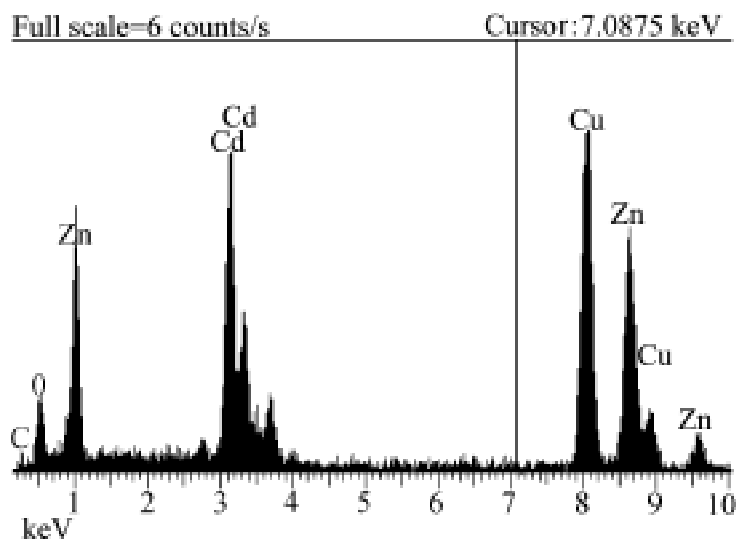


图 4-12　菱镉锌矿的透射电镜扫描图(样品号 I - 6)

四、稀土元素和微量元素地球化学

稀土元素和微量元素能够带来岩（矿）石形成地球化学环境和物质来源的重要信息。在火成岩研究时被广泛应用，而且取得非常好的效果，在矿床方面的应用仍不够成熟，还在探索中。

（一）稀土元素地球化学

从 ICP-MS **光谱测试牛角塘区域和矿区岩（矿）石的结果（表** 4-12）**看：区域地层白云岩（** $_1q$）**的稀土元素含量及配分模式与矿石基本相似。配分曲线均为向右缓倾斜的曲线（图**4-13），**除块状闪锌矿矿石有清晰的**Ce**负异常外，余者为均弱的正异常，弱的**Eu

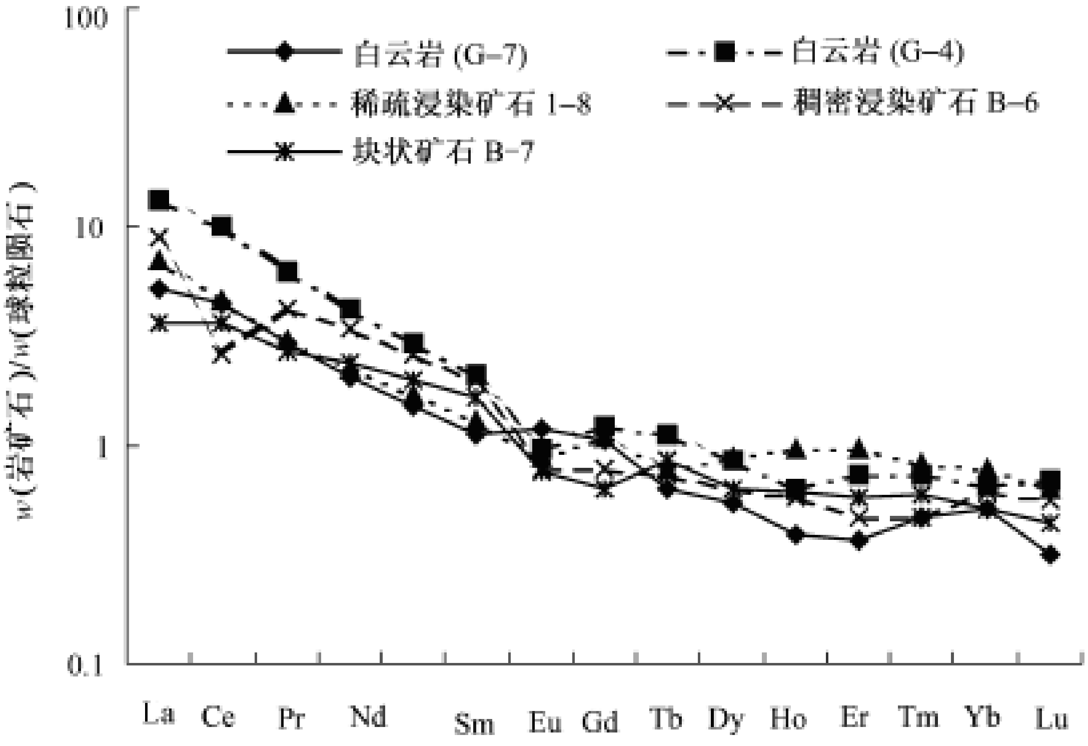


图 4-13　**牛角塘镉锌矿床的稀土元素配分曲线**

负异常，LREE/ HREE **比值和倾斜率大致相同。但也有小的差异。表现在从区域白云岩—稀疏浸染矿石—稠密浸染状矿到块状矿石为渐变关系。如区域白云岩—稀疏浸染矿石—稠密浸染状矿—块状矿石的稀土总量依次减少，分别为** 13.71×10^{-6}，11.36×10^{-6}，9.54×10^{-6}**和** 7.92×10^{-6}，**再如** δCe **异常值依次为** 1.13，1.01，1.17 **和** 0.42（**表** 4-12），**说明白云岩与矿石有相同或相似的物源，形成的物理化学环境是渐变的。**

表 4-12　**区域和矿区岩矿石的稀土有关参数**（$w_B/10^{-6}$）

样号	岩石	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
G - 7	$_1q$ 白云岩	1.618	3.644	0.355	1.239	0.221	0.087	0.271	0.030
G - 4	$_1q$ 白云岩	4.079	8.159	0.767	2.524	0.408	0.07	0.316	0.053
I - 8	稀疏浸染矿石	2.187	3.774	0.373	1.359	0.257	0.064	0.281	0.037
B - 7	稠密浸染矿石	1.14	2.97	0.328	1.41	0.322	0.056	0.164	0.040
B - 6	块状矿石	2.742	2.102	0.521	2.048	0.387	0.057	0.201	0.035

Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	δCe	δEu	斜率	HREE/ LREE
0.173	0.028	0.077	0.015	0.108	0.01	8.78	1.16	1.09	16.81	4.04
0.278	0.045	0.156	0.024	0.134	0.022	18.64	1.11	0.60	19.26	4.89
0.285	0.068	0.202	0.027	0.161	0.02	11.26	1.01	0.73	15.82	2.02
0.200	0.044	0.122	0.019	0.107	0.014	9.54	1.17	0.75	11.36	3.59
0.205	0.041	0.097	0.015	0.127	0.018	7.92	0.42	0.62	8.46	3.56

注：由中国科学院地球化学研究所矿床开放实验研究室漆亮用 ICP-MS 测试。

（二）微量元素地球化学

矿石的微量元素含量与区域地层白云岩明显不同。矿石显然富亲硫元素（如Ga、Ge、As、Cu、In和Co等），区域地层白云岩富亲氧元素（如Sr、Rb、Zr、Hf和Ta等），如矿石的Ga、Ge和As含量分别是区域地层白云岩的6～20多倍，10～100倍和2.8～16倍；而Zr、Hf、Nb、Th和Ta的含量仅相当区域地层白云岩的11%～60%，5%～7%，6%～11%，7%～16%和0.4%～21%。但是这种差异是渐变的过渡关系（表4-13）。如Ga和Ga含量从区域白云岩的（0.616～683）$\times 10^{-6}$和（0.294～0.355）$\times 10^{-6}$，到稀疏浸染状矿石的5.48×10^{-6}和3.795×10^{-6}，再到稠密浸染状矿石的9.39×10^{-6}和23.95×10^{-6}，最后到块状石的12.309×10^{-6}和29.074×10^{-6}。说明区域白云岩在相对氧化的环境形成，矿石在相对还原条件形成，两者之间为渐变关系。

表4-13　微量元素一览表（$w_B/10^{-6}$）

样号	岩矿石	Ga	Ge	As	Cu	In	Tl	Sb	Co
G-4	区域白云岩	0.683	0.294	3.876	3.82	0.012	0.132	1.656	0.662
G-7	区域白云岩	0.616	0.355	3.114	5.45	0.089	0.382	2.047	0.701
I-8	疏浸染矿石	5.480	3.795	49.099	28.10	0.042	0.824	4.846	1.456
B-7	密浸染矿石	9.739	23.95	8.882	31.48	0.146	0.354	0.983	1.318
B-6	块状矿石	12.309	29.074	46.688	40.17	0.179	0.474	4.126	2.285
样号	Sr	Zr	Nb	Cs	Hf	Ta	W	Th	Rb
G-4	49.692	5.148	0.639	0.672	0.22	0.678	0.52	0.70	4.235
G-7	45.477	3.519	0.377	1.322	0.14	0.032	0.27	0.45	2.838
I-8	41.903	3.331	0.326	0.022	0.09	0.027	0.22	0.42	0.354
B-7	1.66	0.407	0.042	0.072	0.01	0.007	0.22	0.07	0.493
B-6	1.675	0.326	0.04	0.088	0.01	0.003	0.24	0.05	0.355

注：由中国科学院地球化学研究所漆亮用ICP-MS分析。

将牛角塘镉锌矿床闪锌矿的微量元素投在$\ln w(\mathrm{In})-\ln w(\mathrm{Ga})$图上（图4-14），都投在沉积改造矿床区域。表明该矿床属于沉积改造型矿床。

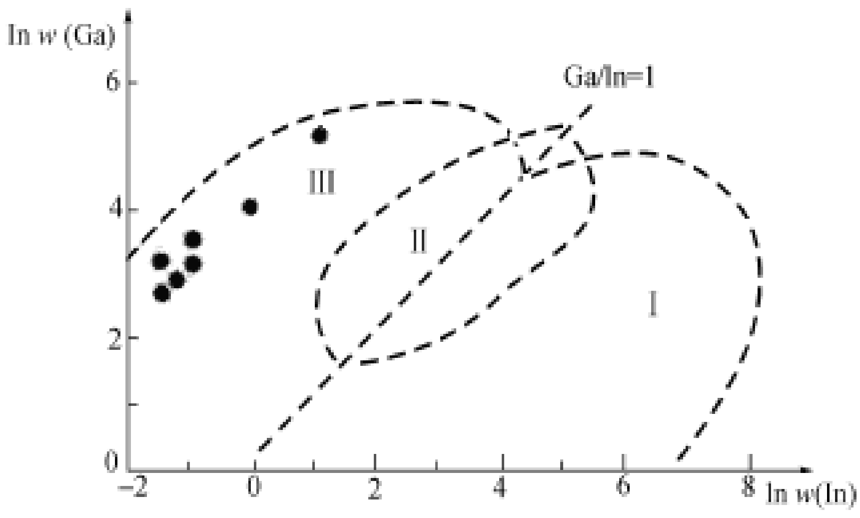


图4-14　牛角塘镉锌矿的$\ln w(\mathrm{Ga})-\ln w(\mathrm{In})$图

（据张乾）

Ⅰ—热液矿床；Ⅱ—火山岩矿床；Ⅲ—沉积改造型矿床

五、包裹体地球化学特征

一般特征

与矿有关包裹体是成矿热液的缩影和代表，它的成分和物理化学信息就是矿液的成分和成矿时的物理化学条件。所以包裹体特征、包裹体成分和各种物理化学参数的计算对研究矿床成因都非常重要。

闪锌矿和碳酸盐矿物的包裹体基本全为原生包裹体。只是包裹体数目少，个体小。一般为 3～8μ，个别达 16μ。以液体包裹体为主，汽液比多 $<5\%$，个别为 5%～10%，其中不少是纯液体包裹体，偶见有机包裹体。表明成矿温度不高，在成矿过程中可能有生物或有机质的参与。

包体成分采用爆裂法（爆裂温度为 300℃）取汽、液，用气相-液相色谱测定。测定结果和有关参数见表 4-14 中。由表 4-14 可知：

表 4-14　牛角塘矿床包裹体成分一览表（$w_B/10^{-6}$）

样品号	F	Cl	SO_4	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H_2	CO_2	N_2	CH_4	H_2O
(闪锌矿)												
B-1	2.71	20.89	1336.4	7.53	12.13	89.12	55.23	0.03	299.63	1.43	3.48	453
B-3	3.77	22.59	1432.1	6.68	5.32	80.16	48.98	0.04	35.7	1.60	4.73	455
H-11	1.11	10.39	667.19	7.67	8.95	72.05	41.77	0.08	22.92	1.53	3.10	399
L-15	2.13	18.33	529.76	8.04	10.72	50.45	17.83	0.09	25.66	1.58	5.32	419
L-29	4.02	20.54	26.01	7.73	6.08	27.62	13.8	0.11	11.47	1.63	4.84	372
I-13	1.66	5.52	260.17	7.73	6.08	27.62	13.8	11	11.47	3.62	2.19	372
A-16								0.13	64.89	28.96	1.12	297
H-2								0.08	8.31	18.68	1.13	274
B-2								0.12	50.44	25.75	1.47	375
B-6								0.16	357.41	29.74	1.62	378
A-12								0.12	48.82	28.38	1.65	317
平均	2.57	16.38	761.71	7.09	9.05	61.73	31.27	0.10	90.66	12.99	2.82	393
(脉石白云石)												
样品号	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H_2	CO_2	N_2	CH_4	H_2O
马Ⅱ2	2.22	4.99	12.65	3.99	3.99	104.3	34.62	0.34	207.2	9.46	2.21	829
马Ⅱ3	0.24	17.1	40.42	9.77	19.27	217.2	46.15	0.45	68.29	8.78	1.72	747
山佳 1	5.40	9.97	29.49	13.29	14.33	124.6	53.99	0.37	99.07	19.32	1.85	879
山佳 1	2.55	5.75	20.64	4.6	11.75	204.4	49.04	0.35	81.56	25.42	1.44	751
左Ⅱ-6	2.66	5.38	28.38	2.69	10.18	179	45.99	0.48	62.56	23.24	1.34	618
左Ⅱ-1	2.87	11.89	18.2	4.31	8.62	277.8	75.68	0.48	56.02	25.83	1.65	468.97
98-山-3	2.51	6.27	23.82	6.45	7.34	89.58	28.88	0.25	49.05	7.49	1.67	982
平均	2.64	8.76	24.80	6.44	10.78	171	47.76	0.39	89.11	17.05	1.70	526
(区域地层白云石)												
Y-4	3.87	6.08	18.4	4.98	6.92	88.54	38.73	0.38	79.99	29.90	1.56	800
石冷地	2.06	9.94	28.4	5.06	20.05	71.23	26.61	0.33	96.15	29.62	1.61	1009
平均	2.97	8.01	23.4	5.02	13.49	79.89	32.67	0.36	88.07	29.76	1.59	905

注：样品号为单字母的是本课题的，由中国地质大学（北京）包裹体实验室冉健翔分析，余者为谷团的资料。

(1) 包裹体的阳离子以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主，还有 Na^{+} 和 K^{+}；阴离子主要是 SO_4^{2-}，其次为 Cl^{-} 和 F^{-}，表明成矿热液是 Ca^{2+} - Mg^{2+} - SO_4^{2-} 型溶液。

(2) 闪锌矿的 pH 值均 < 7，白云石包裹体的 pH 值均 > 7：二者的 E_h 值均为负值。表明闪锌矿形成于弱酸性的还原环境，白云石形成于弱碱性的还原环境。

(3) 包裹体明显富有机组分。如 CH_4 含量为 (1.12～5.32) $\times10^{-6}$，平均为 2.27×10^{-6}，其中闪锌矿的平均值为 2.82×10^{-6}。而其他金属矿床包裹体的 CH_4 含量多小于 1×10^{-6} (戚建中，1998)；再如 N_2 含量一般为 (1.43～29.96) $\times10^{-6}$，平均为 16.74×10^{-6}，其中区域白云石包裹体 N_2 的含量平均值为 29.76×10^{-6}。而金矿床包体的 N_2 含量一般小于 1×10^{-6} (戚建中，1998)。N_2 主要富集在空气和生物体中。暗示矿床可能是表生的，在成矿过程中可能有生物的参与。

(4) 闪锌矿包裹体明显富 K^{+} 和 Cl^{-}，区域白云石富 Na^{+} 和 F^{-}。闪锌矿包裹体的 K^{+} 和 Cl^{-} 平均含量分别为区域白云石的 1.41 倍和 2.04 倍。而 Na^{+} 和 F^{-} 含量只相当区域白云石的 7/10 和 9/10。一般认为 K 与岩浆热液有关，Na 与海水或热热卤水有关。表示形成闪锌矿的热液有地下热水的参与，区域白云石与海水有关。

(5) 闪锌矿包裹体的盐度，矿化度，E_h 和还原参数最大，pH 值最小，区域白云石的恰恰相反，盐度，矿化度，E_h 和还原参数最小，pH 值最大。如前者的盐度、矿化度、E_h 和还原参数分别为后者的 4.2 倍、5.6 倍、1.9 倍和 2 倍 (表 4-15)。表明闪锌矿是在高盐度，高矿化度、相对还原的弱酸性环境形成，区域白云石是在低盐度、低矿化度、相对氧化的弱碱性环境形成。

表 4-15　一些包裹体的有关参数

矿物	样品	盐度	矿化度	pH	E_h	还原参数	Na^{+}/K^{+}	F^{-}/Cl^{-}
闪锌矿	7	5.99	929	6.51	-0.33	0.28	2.25	0.32
脉石白云石	7	2.10	275	7.28	-0.65	0.22	3.27	0.77
区域白云石	2	1.42	165	7.02	-0.63	0.14	4.58	0.79

(6) 从闪锌矿到脉石白云石再到区域白云石的包裹体成分和有关参数是渐变的，过渡的。F^{-}、Na^{+}、H_2、N_2 和 H_2O 的含量以及 pH 值是逐渐增加的，如 Na^{+}，N_2 平均含量，闪锌矿为 9.05×10^{-6}，12.99×10^{-6}，增至脉石白云石的 10.78×10^{-6}，17.05×10^{-6}，再到区域白云石的 13.49×10^{-6}，29.76×10^{-6}。Cl^{-}、K^{+}、CO_2 和 CH_4 含量以及 E_h 和氧化还原参数是依次减少的 (表 4-15)。显示它们有相同的物源，只是随着离物源距离的远近和形成地球化学环境改变而逐渐升高或降低。

六、同位素地球化学

稳定同位素是矿床研究普遍应用的一个非常重要手段，它能为矿床成类型的划分和成矿物质来源提供比较有说服力的证据。

(一) 硫同位素

牛角塘镉锌矿床硫同位素组成的最大特点是：矿床强烈富重硫，$\delta^{34}S$ 有很大的正值。一般为 16.01‰～29.29.81‰，平均为 24.44‰ (43 个样品)，在直方图上成呈塔式分布

(图 4-15)。而且闪锌矿、黄铁矿和方铅矿的 $\delta^{34}S$ 平均值非常接近，略有差别。闪锌矿最大（24.80‰），方铅矿最小（23.43‰），黄铁矿居中（24.31‰），说明它们有共同的硫源，而且基本达到平衡。王云华等（1996）根据硫化物对计算的矿床形成温度与实测温度相似就说明矿床形成时硫同位素达到了平衡。

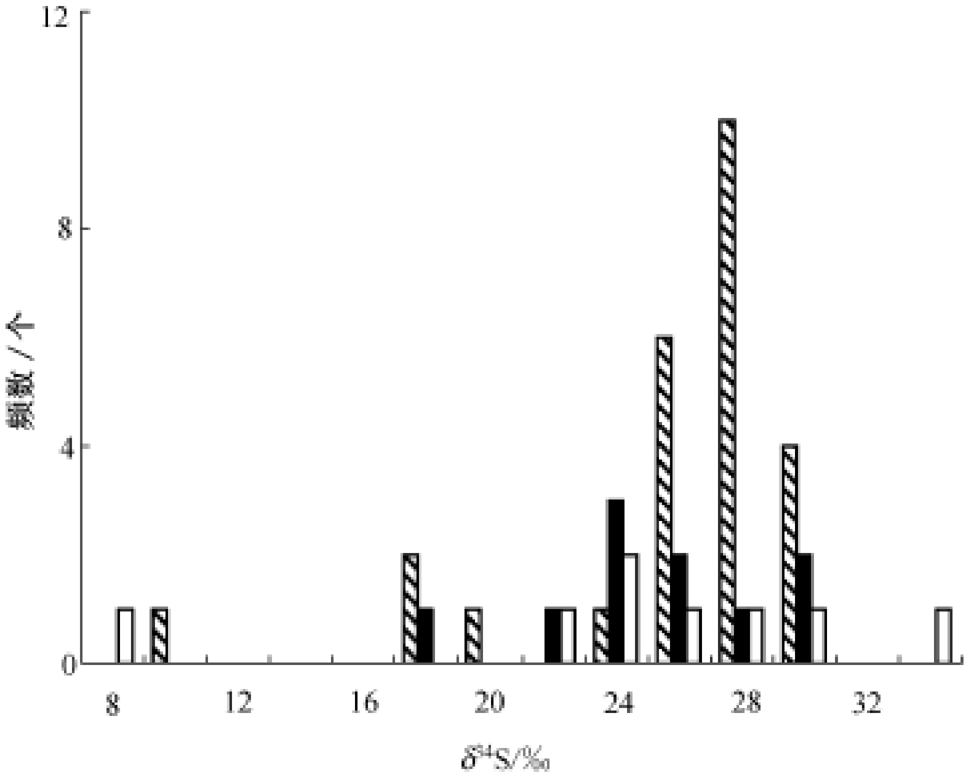


图 4-15　牛角塘镉锌矿床的 $\delta^{34}S$ 柱状图

如此高度富集重硫同位素的硫源可能有两种，一是来自地层中的硫酸盐，另一种是来自海水中硫酸盐。国外一些学者（Donnelly，1973）根据现代海洋沉积物中硫同位素的研究和实验，认为在封闭—半封闭瞎湖相或海湾环境中的硫酸盐在微生物作用下生成的硫化物可以强烈富集 ^{34}S，甚至接近硫酸盐的 $\delta^{34}S$。粤北一些铅锌矿床致所以显著富 ^{34}S，即有很大的 $\delta^{34}S$ 值，如凡口铅锌矿床的 $\delta^{34}S$ = 14.5‰～27.8‰。涂光炽等（1988）认为，这些矿床的 S 就是微生物作用于封闭 - 半封闭海湾海水中硫酸盐，还原生成的硫化物 S。

（二）氢氧同位素

由于白云石主要为沉积成因，晶粒细小，包裹体极少，测定包裹体流体的氢氧同位素难度大，到目前尚未见到有关牛角塘流体氢氧同位素的资料。

牛角塘镉锌矿床碳酸盐的 $\delta^{13}C_{PDM}$ = - 2.49‰～ - 1.52‰，平均为 - 1.88‰；$\delta^{18}O_{PDM}$ = - 10.19‰～ - 8.57‰（$\delta^{18}O_{Smo}$ = 21.43‰～19.81‰），$\delta^{18}O_{Smo}$ 值和 $\delta_{PDB}{}^{13}C$ 值比海相碳酸盐的偏小，比岩浆碳酸盐的偏大，与广东凡口热水沉铅锌矿床碳酸盐的碳、氧同位素（δ^{13}_{CPDM} = - 2.85‰～0.06‰，$\delta^{18}O_{SMOW}$ = - 15.20‰～ - 18.05‰）相似（表 4 - 16）。暗示牛角塘镉锌矿床的碳酸盐的氢、氧同位素主要来自沉积碳酸盐岩，也有少量深部碳酸盐参与，更类似于热水沉积碳酸盐岩。

韩友科，广东凡口 Pb - Zn - Py 矿床的 S、Pb、C 和 O 同位素组成及成因讨论，见第二届全国同位素地球化学学术讨论会论文（摘要）汇编，1982，P．74～76。

表 4-16 碳酸盐矿物的氢、氧同位素组成

项目	Y-4	马Ⅱ-2	98-5-2	98-5-3	凡口铅锌矿	沉积碳酸盐岩	岩浆碳酸盐
矿物	白云石						
$\delta^{18}O_{PDM}$/‰	-8.57	-8.92	-10.19	-10.16	-15.20～-18.05	17.7～29.1 (SMOW)	6～10 (SMOW)
$\delta^{13}C_{PDM}$/‰	-2.49	-1.96	-1.52	-1.54	-2.85～0.06	≈0	-5～-8

（三）锶同位素

牛角塘矿床矿石的$^{87}Sr/^{86}Sr$为0.708857～0.713185，平均为0.7106865，区域地层白云岩的为$^{87}Sr/^{86}Sr$值为0.711007～0.710366，平均为0.710687，二者非常相似，与沉积碳酸盐岩的锶同位素（0.7086～0.7163）相似（表4-17），明显小于同时测定的江西冷水坑斑岩型银矿床(0.7212～0.7996)。说明牛角塘矿床的锶主要来自地壳，可能还有深源锶的加入。

表 4-17 镉锌矿石的锶同位素

样号	测定对象	$^{87}Sr/^{86}Sr$	2σ
H-11	镉锌矿石	0.71084	20
D-2	镉锌矿石	0.709213	22
B-6	镉锌矿石	0.712775	23
B-7	镉锌矿石	0.713185	18
I-8	镉锌矿石	0.708857	21
G-4	容矿层位的区域白云岩	0.711007	17
G-7	容矿层位的白云岩	0.710366	14

分析者：中国科学院地球化学研究所董丽敏。

（四）铅同位素

牛角塘镉锌矿床有18个铅同位素数据。从这些数字看，矿床的铅同位素组成比较稳定，变化范围很小（表4-18）。$^{206}Pb/^{204}Pb$为18.057～18.236，$^{207}Pb/^{204}Pb$为15.670～15.802，$^{208}Pb/^{204}Pb$为38.099～38.651，变化率分别为1.06%，1.16%和1.45%（$n=15$）。铅同位素的变化范围基本都<±1%，属于正常铅。本矿床的μ值为9.54～9.88，平均为9.73，属于高μ值的地壳型铅。陈毓蔚等（1984）把低μ值（7.8）的正常铅归为地幔型单阶段铅，高μ值（9.8）的正常铅划归为地壳型铅。这种高μ值的正常铅多为晚元古代和古生代的层控矿床所具有。

矿石、方铅矿和闪锌矿的铅同位素组成与赋矿围岩下寒武统清虚洞组相似，表明它们有相同的铅源。与下寒武统乌训组铅同位素组成显然不同，乌训组的铅同位素组成变化范围大，^{206}Pb、^{207}Pb和^{208}Pb与^{204}Pb的比值也大，显示矿石与乌训组地层有不同的铅源。因为乌训组主要为细碎屑岩，铅的来源比较复杂。并与热水成因的凡口铅锌矿类似（陈学明，1999），反映牛角塘镉锌矿的铅源与热水沉积有一定关系。

方铅矿、闪锌矿和矿石的模式年龄非常相似，约为500Ma，与容矿围岩的时代接近。容矿围岩下寒武统清虚洞组地层的模式年龄700Ma，下伏的乌训组的模式年龄出现负值，

表 4-18　牛角塘矿床的铅同位素组成

测定对象	样品数	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	模式年龄/Ma	μ
方铅矿	3	(18.233) 18.196～18.203	(15.585) 15.724～15.736	(38.708) 38.346～38.408	(474) 467～478	(9.48) 9.74～9.76
闪锌矿	5	(18.133) 18.057～18.212	(15.535) 15.670～15.679	(38.471) 38.099～38.463	(461) 433～510	(99.43) 9.54～9.79
矿石	6	(18.208) 18.148～18.236	(15.535) 15.674～15.802	(38.471) 38.228～38.651	(477) 468～506	(9.43) 9.64～9.88
$_{1}q$	2	(17.394) 17.204～17.584	(15.485) 15.479～15.471	(38.234) 38.138～38.330	(761) 633～888	(9.38) 9.30～9.45
$_{1}w$	2	(18.816) 18.559～19.073	(15.685) 15.646～15.723	(39.182) 38.456～39.408	-161～116	(9.59) 9.64～9.54

注：括号中的为平均值，括号外的为变化范围。

与地层实际形成时代显不符。因为清虚组和乌训组的铅同位素比值变化范围较大，不是正常铅。

七、成矿机理

通过以上的论述和分析，不难看出牛角塘镉锌矿是比较典型的层控矿床，在成矿过程中有微生物作用和热水的参与。

众所周知：晚震旦世和早寒武世是全球性火山活动最强烈时期之一，火山喷发不仅为大洋提供大量海水，而且也供应了许多成矿物质和营养物质，水温上升，海平面上升，因而生物非常茂盛，是富金属黑色岩层形成的最重要时期。

牛角塘地区在晚震旦世和早寒武世时处于稳定的扬子海盆与活动的江南海盆之间的分水坝区。活动海盆就暗示有强烈的火山喷发和热泉溢出，为牛角塘镉锌矿床的形成供应了大量 Cd 和 Zn 等。如在圣海伦斯火山口附近，镉受火山气体及其升华物质的作用而活化，最后形成固相的硫镉矿（中科院地化所，1997）。在对现代洋底扩张中心的热水沉积作用中，含金属沉积物中主要成分之一就是镉（Ona，1988）。这表明在热水沉积作用过程中，镉能够被活化并发生一定程度的富集，实际上，热水沉积作用下镉的富集程度有时会很高，甚至能发生超常富集。稳定的海盆意味着没有或火山活非常弱，有很少深部物质加入。说明两个海盆水的化学组成和物理化学性质可能明显不同。随着海平面的升降，而时隐，时现，不仅造就过渡带的地球化学环境十分复杂，而且还出现不少封闭或半封闭的瞷湖或海湾，阳光充足，生物十分旺盛。当海平面上升时，分水坝被淹没，地台型的扬子海盆水与地槽型的江南海盆水混合。原有的地球化学环境遭到破坏，建立新的平衡，可能引起 Zn、Cd 等一些化学元素的沉积。当海平面下降，分水坝露出海面，形成许多封闭的瞷湖和半封闭的海湾。由于蒸发作用，又会导致 Zn、Cd 等一些元素的沉淀。牛角塘矿床有重晶石存在，区域发现许多重晶石矿床（点），表明矿床形成时该区经过瞷湖或半封闭海湾时期。

生物活动，除引起海水 pH，E_h 等物量条件改变，还可以促使 Cd、Zn 等元素的沉淀

外，某些生物本身可以吸收大量 Cd，如勒斯特·郎格指出海水中的 Cd 主要存在于生物中(勒斯特，1985)，刘英俊等（1984）指出一些干的海洋生物中含有（0.03～11）$\times 10^{-6}$的镉，在人体的肾脏中曾发现高达1000×10^{-6}的镉。说明某些生物或生物某个部位对镉特别喜爱，可以大量富集镉。当这些生物死亡，堆积起来时，便可以形成镉大量富集。牛角塘镉锌矿床大量草莓状闪锌矿和黄铁矿和矿层顶板经常存在一层黑色页或砂质白云岩就是生物作用的证据。在以上各种作用下形成贫矿层或矿源层。

在加里东构造运动的影响下，蔓洞大断裂产生活化，被封闭在地层中富含 Cd、Zn 的海水或裂隙水（包括空隙水）沿蔓洞断裂上升，叠加改造原有贫矿层或矿源层，形成第二次富集，成为今天的牛角塘镉锌矿床。

第三节　都龙富镉锡锌多金属矿床

一、矿床地质特征

（一）区域地质概况

都龙富镉锡锌多金属矿床位于云南省马关县境内，是我国三大锡业基地之一。该矿床所处的滇东南老君山地区，位于越北古陆与华南褶皱系西端、扬子地块、哀牢山褶皱系接合部位，是一个地质演化历史比较复杂的地区。

以东缘的文山-麻栗坡大断裂和西缘的马关-莲花塘大断裂为界，老君山地区出露一套变质-变形杂岩，近期一些研究称其为“老君山变质核杂岩”或“南温河变质核杂岩”(张世涛，1998；李东旭，2000)。该变质核杂岩具有典型的双层结构，盖层与内核之间为韧-脆性剥离断层。盖层为弱变质-变形岩系，主要由寒武系、泥盆系、二叠系等地层组成，变质程度一般不超过绿片岩相，局部达到低角闪岩相；内核为强变质-变形岩系，主要由新元古界（局部可能含下寒武统）的猛硐岩群和南温河片麻状花岗岩体组成，变质程度达角闪岩相，并普遍发育固态流变作用，顶部岩石还发生了不同程度的糜棱岩化。

老君山地区的岩浆活动，主要发育于加里东期和燕山期。加里东期以南温河片麻状花岗岩体为代表，主要为变质-变形较强的片麻状、条带状、眼球状花岗质岩石（张世涛等，1998)。燕山期以老君山复式花岗岩体为代表，第一期（γ_5^{3a}）主要为中—粗粒含斑黑云母-二云母花岗岩，白云母 K-Ar 年龄为 106.86～118.08Ma；第二期（γ_5^{3b}）主要为中—细粒等粒二云母花岗岩和花岗细晶岩，白云母 K-Ar 年龄为 89.0～101.38Ma，全岩 Rb-Sr 等时线年龄为 93.4Ma；第三期（γ_5^{3c}）主要为花岗斑岩、石英斑岩，白云母 K-Ar 年龄为 75.9Ma (有色西南地勘局 317 队，1991)。

老君山花岗岩具有高 Si 富 K，而 Al、Na、Ca、Mg、Ti 等的含量较低，$w(\mathrm{Al})/w(\mathrm{Na}+\mathrm{K}+\mathrm{Ca}/2)$ 比值偏低的岩石化学特征，REE 球粒陨石标准化配分模式为具 Eu 负异常的右倾曲线，第二期岩体的 $I_{Sr}=0.732$。该岩体成岩温度约为 800℃，成岩压力为 500bar 左右。这些特征，表明该岩体属于地壳重熔型（S 型）花岗岩（宋焕斌，1988)。

（二）含矿岩系特征

该矿床的赋矿围岩，为中寒武统田蓬组一套厚度达 2500m 的绿片岩相—低角闪岩相的片岩、大理岩夹层状矽卡岩变质建造（图 4-16)。都龙矿区田蓬组的层序及岩性特征如下：

第五段（$_2t^5$）片岩夹大理岩，厚 170～700m。

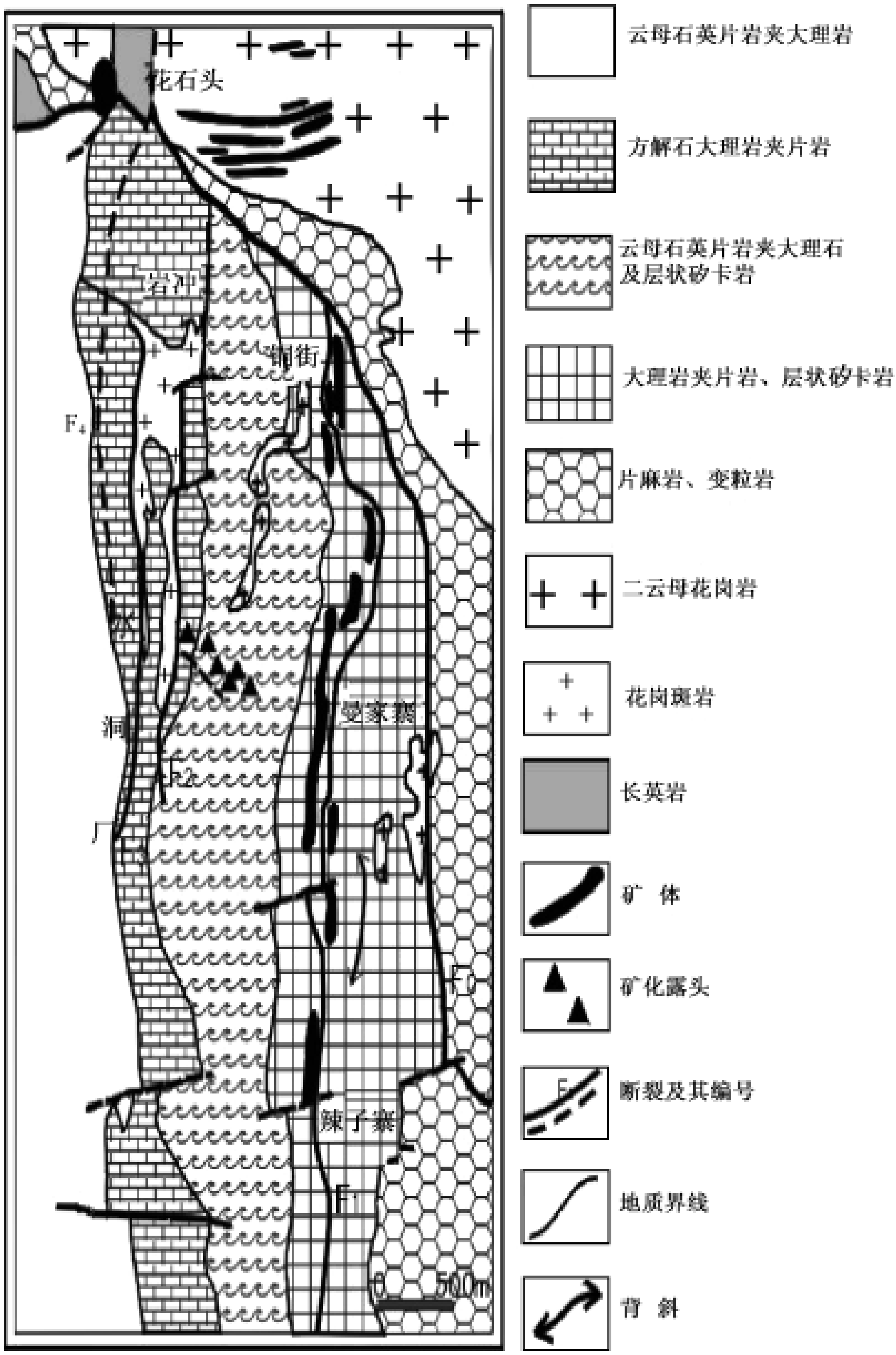


图 4-16 都龙矿床地质图

（据有色地勘局 317 队，1991）

第四段（$_{2}t^{4}$）大理岩夹片岩，大理岩与片岩接触面上具铅锌矿化，厚 215～356m。

第三段（$_{2}t^{3}$）片岩夹大理岩、矽卡岩扁豆体，矽卡岩中具铅锌锡矿化，厚 450～630m。

第二段（$_{2}t^{2}$）片岩、大理岩、矽卡岩及变粒岩和片麻岩，沿走向和倾向岩性变化频繁，矽卡岩成群带状出现，是锡锌多金属矿体的主要赋矿层位，厚 200～520m。

第一段（$_{2}t^{1}$）主要为黑云斜长片麻岩、斜长变粒岩、大理岩、花岗片麻岩，夹矽卡岩，在矽卡岩中具锡矿化，厚 > 400m。

以本区变质岩系的岩性特征为基础，结合岩石化学特征，通过一系列原岩恢复岩石化学图解的判别和 C.A.K.、CIPW 等参数的计算，进行了原岩恢复。确定了大理岩的原岩为

碳酸盐岩和泥质含量不等的各种泥灰岩；片岩的原岩主要为泥质岩、细碎屑岩。

该矿床含矿变质岩系中的矽卡岩，包括接触交代矽卡岩和层状矽卡岩两类，它们具有不同的地质特征（表4-19）。后者主要呈层状、似层状、透镜状等形态，顺层产出于绿片岩相变质的中寒武统田蓬组中，是该矿床的主要含矿岩石。层状矽卡岩与矿体在空间上紧密相连，多呈渐变过渡关系，许多层状矽卡岩本身就构成了矿体。

表4-19　两类矽卡岩的地质特征对比

地质特征 \ 矽卡岩类型	接触交代矽卡岩	层状矽卡岩
空间分布特征	矿区东部 F_0 上盘，规模小，分布局限	矿区中部 F_1 两侧，规模大，平面上呈南北向带状分布，宽约500m，长4000m
形态特征	巢状、团块状，形态不规则	走向上呈层状、似层状、透镜状、条带状、囊状，形态较规则；垂向上呈叠瓦状
层序位置特征	$_2t^1$	$_2t^2$ - $_2t^4$
与变质围岩的关系	穿切围岩，产状不一致	顺层产出为主，产状基本一致，同步褶皱
与岩浆岩的关系	产于隐伏花岗岩或花岗斑岩脉与田蓬组接触带附近	一般产于脊状隐伏花岗岩之上数十米至数百米，向深部延伸被脊状隐伏花岗岩"吞食"，地表可见被花岗岩斑岩脉穿切现象
主要岩石结构	变晶结构	变晶结构、交代残余结构
主要岩石构造	块状构造、斑杂状构造	变余纹层-条带状构造、变余层理构造、块状构造
矿物组合特征	透辉石、石榴子石、透闪石、电气石、萤石、符山石、绿帘石、云母、石英等	阳起石、透辉石、普通辉石、透闪石、普通角闪石、绿泥石、绿帘石、云母、石英等，石榴子石含量少
相关矿化及规模	锡钨铜矿化，规模小	锡锌多金属矿化，规模大
颜色	斑杂色—浅灰绿色	绿色—墨绿色

通过对该含矿层状矽卡岩的地质、岩石化学和矿物化学等特征的解析，认为含矿层状矽卡岩，属于多因复成矽卡岩，其形成主要经历了热水沉积（火山沉积）、区域变质、岩浆热液叠加等三个阶段（刘玉平，2000）。即层状矽卡岩的初始物质，主要来源于中寒武世热水沉积作用和（或）火山沉积作用；后期的区域变质-变形作用，使热水沉积形成的钙铝硅酸盐岩及附近的不纯碳酸盐岩、钙泥质岩发生固态流变、重结晶、水-岩反应等，规模扩大而基本形成；燕山期岩浆热液作用，则进一步使层状矽卡岩发生绿泥石化、碳酸盐化等蚀变，而最终形成。

（三）矿体产出特征

该矿床具有"层、变、岩、构"多因素复合控矿的特征（图4-17）。

"层"：田蓬组第二段（ $_2t^2$ ）中，不纯大理岩与片岩呈指状交错，岩性组合复杂，岩相变化频繁，Zn、Sn、Cu、Pb、Cd等成矿元素背景值高，是本区最有利的含矿层。层状矽卡岩,在垂向上呈叠瓦状顺层分布于其中。锡锌多金属矿体产出于层状矽卡岩之中或附

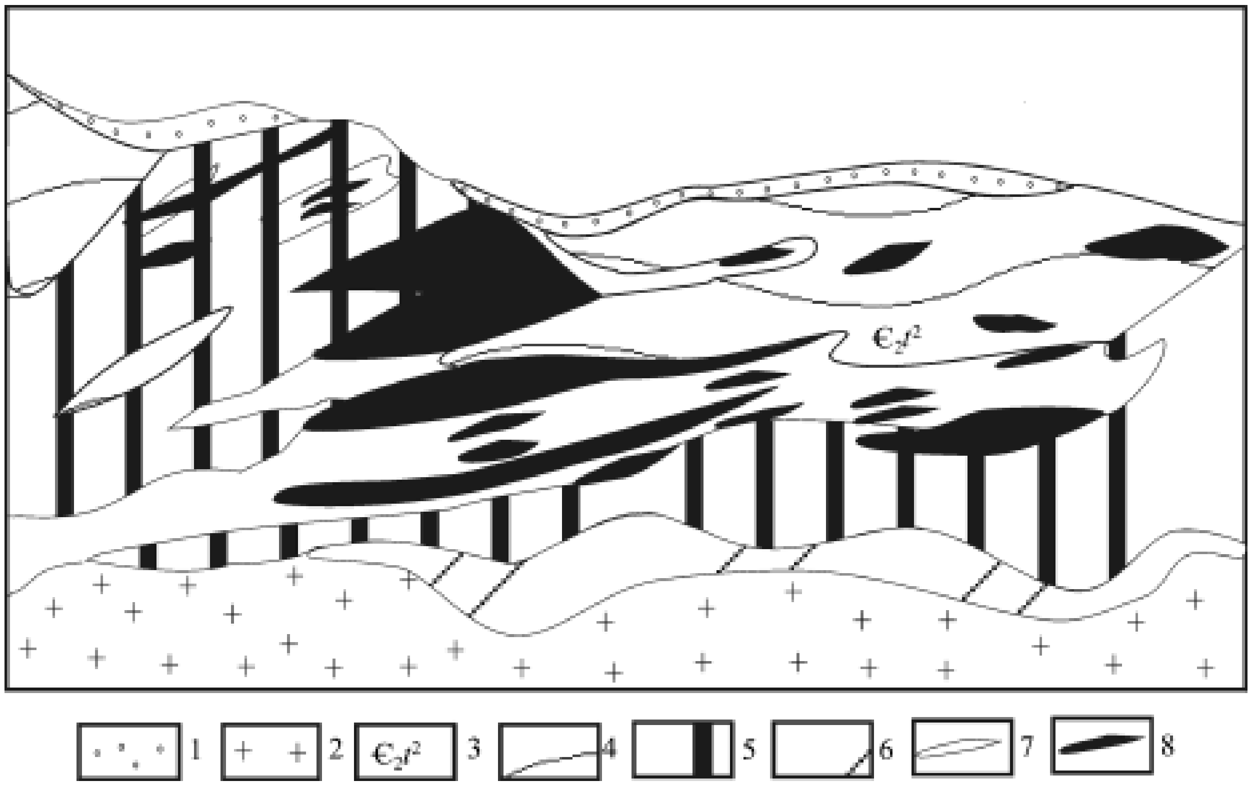


图 4-17　113 号勘探线横剖面图

（据有色地勘局 317 队，1991）

1—残、坡积物；2—燕山期花岗岩；3—田蓬组第二段；4—片岩；

5—大理岩；6—片麻岩；7—矽卡岩；8—矿体

近，两者多呈渐变过渡关系，且矿体、层状矽卡岩和变质岩三者发生同步褶皱。矿体与隐伏花岗岩体垂距一般为十余米至数百米。大量钻孔资料揭示含矿层状矽卡岩沿倾斜向下插入岩体，呈齐头尖灭，显示被岩体“吞食”(薛步高，1990)。在铜街矿段地表，可见花岗斑岩脉穿切层状含矿矽卡岩，表明含矿矽卡岩形成早于岩体侵位。

“变”：区域变质作用中，深、浅变质带之间的温压梯度，有利于变质流体自深变质带向浅变质带运移。赋矿变质岩系中，不纯大理岩裂隙发育，有利于成矿流体的迁移，并能提供赋矿空间；而片岩孔隙度小，柔韧性强，对成矿流体起到了良好的圈闭作用。所以片岩与大理岩之间的岩性界面附近，常有层状矽卡岩型锡锌多金属矿体产出。

“岩”：老君山花岗岩 Sn、Cu、Pb、Zn、W 等成矿元素的含量都较高，并能提供热动力和岩浆热液。在铜街至辣子寨一线主矿带有南北向延伸的隐伏花岗岩（忻建刚，1993），其与 $_2t^1$— $_2t^{2-1}$接触带附近，发育了接触交代矽卡岩及相关的锡（钨）矿化。矿区内花岗斑岩、石英斑岩等脉岩出露较广泛，东部脉岩带附近往往有萤石-石英脉型锡铜矿体，叠加于似层状锡锌多金属矿体之上；西部脉岩带附近，产出透镜状、囊状、网脉状碳酸盐型铅锌铜矿体。

“构”：地球物理资料表明，老君山地区存在东西向、南北向两组隐伏基底构造。F_0～F_4 可能是在基底剥离断层基础上发育起来的多期活动的一组叠瓦状断裂系。F_0 断裂规模较大，并在寒武纪田蓬期表现为同生断裂的特点，起到了沟通深部、控制沉积盆地演化的作用。其余四条主要断裂（F_1～F_4）及它们附近的挠曲、裂隙带和破碎带等次级构造，则是起到了成矿流体运移通道和储矿空间的作用。

（四）矿石的矿物组成、热液蚀变及组构特征

该矿床矿石的矿物组成比较复杂，我们已鉴定出63种。主要的矿石矿物有铁闪锌矿、磁黄铁矿、锡石、黄铁矿、方铅矿、磁铁矿、黄铜矿、毒砂、闪锌矿、黝锡矿、菱铁矿等。主要的脉石矿物有阳起石、透辉石、钙铁辉石、绿泥石、透闪石、石英、方解石、蛇纹石、绿帘石、斜长石、白云石、斜黝帘石、石榴子石、黑云母、白云母、金云母、萤石等。与燕山期岩浆活动有关的热液蚀变，主要类型有绿泥石化、蛇纹石化、硅化、碳酸盐化等。

矿石结构主要有：变晶结构、变余结构、交代结构、固溶体析离结构、压力结构、放射状结构等。值得注意的是，辣子寨矿段和曼家寨矿段南部受后期地质作用影响较弱的矿石中，不少黄铁矿呈鲕状、胶状、纹层状等变余结构产出。在同一构造-成矿域的个旧和白牛厂两个超大型矿床中，也发现了同样的现象（周建平，1998，1999）。具有这些结构特征的黄铁矿，经常出现在现代热水沉积硫化物中（Koski，1985），反映该矿床的形成过程中可能存在热水沉积作用。

矿石构造主要有：纹层—条带状构造、块状构造、片麻状构造、浸染状构造、斑点—斑杂状构造、脉状—网脉状构造、角砾状构造等。

纹层—条带状构造，常见于厚大层状矽卡岩型矿体和由变晶石英组成的条带状硅质岩型矿体中，由金属矿物层与脉石矿物层（主要为石英）或不同的硫化物矿物层相间排列而成。该种构造常见于沉积矿床和热水沉积矿床矿石中，其形成可能与热水沉积作用中成矿热水脉动性输入有关（Lebanc，1990）。

片麻状构造，为金属矿物与脉石矿物相间排列，并表现出一定的定向性，是纹层状构造的一种特例，反映了不同组分基本同时沉积或纹层状构造受到了较强的变质-变形改造。

二、镉的富集特征

该矿床主要包括铜街、水洞厂、曼家寨、辣子寨等四个矿段，以及外围的岩冲、五口洞等矿点，是一个以锡、锌为主金属，伴生银、铟、镉、铜、铅、镓、锗等多种有益组分的超大型锡锌多金属矿床。

镉是该矿床的重要伴生组分之一，仅曼家寨、铜街两矿段，探明表内外储量就达9326t（有色地勘局317队，1984，1991）。其中，铜街矿段镉储量为1194t，平均品位为0.0136%；曼家寨矿段镉储量达8132t，平均品位为0.0204%。矿石品位符合伴生镉矿要求，储量达到大型镉矿床（>3000t）的3倍（中国矿产储委会，1987），加上其他矿段（点），有望达到超大型规模。

（一）镉的区域分布特点

研究表明，老君山成矿区的寒武系中镉的含量约为2×10^{-6}，是外围地区寒武系镉含量的3倍，为克拉克值的10倍（表4-20）。我们通过对老君山地区各类岩石镉含量及富集系数的研究（表4-21），也显示出本区具有较高的镉背景值，为镉在变质期和岩浆热液期的富集提供了物质基础。

表 4-20　老君山地区寒武系成矿元素含量表（$w_B/10^{-6}$）

地区	层位	样数	Sn	W	Cd	Zn	Be	Cu	Mn	Co	Ni	Pb	V
老君山	$_2t$	11	382	170	2.16	184.5	2.38	48.5	94.1	15.0	32.7	53.9	55.6
	$_1$	13	18	22	2.42	141.2	1.81	33.5	50.7	13.4	35.6	39	47
外围	(平均)	432	30	9.5	0.63	174	2.5	56.2	155	14.1	18.8	53.2	52.1
维氏值		10	2	0.2	80	3	57	670	20	95	20	130	

（据有色地勘局 317 队，1991）

表 4-21　老君山地区各类岩石的镉含量及富集系数

岩石类型（样品数）	斜长角闪岩（5）	南温河片麻状花岗岩（5）	田蓬组片岩（5）	田蓬组大理岩（5）	老君山花岗岩（4）
镉含量范围（10^{-6}）	2.009～12.665	0.317～2.538	0.185～2.171	0.056～0.625	0.368～1.744
平均值/富集系数	5.045/91.73	1.108/20.14	0.988/17.96	0.252/4.57	0.795/14.45

注：富集系数=平均值/中国陆壳丰度（0.055×10^{-6}），据黎彤，1988。

（二）矿石中镉的含量及与其他元素的关系

表 4-22　含镉矿石的相关矩阵

	Fe	Zn	Cu	S	V	Cr	Co	Ni	Ga	Ge	Sr	Ag	Cd	In	Pb
Pb	-0.05	-0.02	-0.22	0.23	-0.05	-0.04	-0.17	-0.12	-0.15	-0.06	-0.18	0.16	-0.15	-0.13	1
In	0.28	-0.03	-0.18	0.02	-0.2	-0.24	-0.14	-0.06	0.05	0.62	-0.17	-0.09	0.17	1	
Cd	-0.45	0.93	0.10	0.52	-0.13	-0.10	0.15	0.09	-0.28	-0.18	0.27	0.27	1		
Ag	-0.41	0.31	0.62	0.17	0.41	0.13	0.15	0	-0.12	0.05	0.15	1			
Sr	-0.32	0.29	0.21	-0.13	0.05	-0.11	0.03	0.36	-0.13	-0.38	1				
Ge	0.23	-0.22	-0.21	-0.25	-0.13	-0.03	-0.18	-0.14	0.01	1					
Ga	0.29	-0.36	0.11	-0.06	0.27	0.02	0.36	0.06	1						
Ni	-0.12	0.05	0	-0.03	-0.01	0.03	0.03	1							
Co	-0.16	0.23	0.34	0.21	-0.05	-0.18	1								
Cr	-0.14	-0.08	0.05	-0.21	0.30	1									
V	-0.22	-0.19	0.52	-0.25	1										
S	0.02	0.54	-0.04	1											
Cu	-0.29	0.09	1												
Zn	-0.56	1													
Fe	1														

该矿床 35 件样品中镉含量的变化范围较大，最低仅 23.35×10^{-6}，最高达 1245.99×10^{-6}，主要集中于（200～1000）$\times10^{-6}$，平均为 646.50×10^{-6}，变化系数约为 55.57%。铅锌矿石伴生镉的工业要求为 0.01%～0.09%。我们所分析的样品，来自不同矿段，基本达到伴生镉矿的要求，并有一部分为富镉矿石，在一定程度上可以代表该矿床镉含量的总体特征。

主微量元素的相关矩阵计算结果表明（表 4-22），镉与锌、硫、银、锶、铟等元素的关系较为密切，尤其是镉与锌相关系数达到 0.9346（图 4-18）。根据 317 队（1991）对曼家寨矿段 12 件矿石资料，计算得镉与锌相关系数也达到 0.9256，与我们的分析结果完全一致，表明两者在成矿过程中具有极其相似的地球化学特征，均表现出较强的亲硫性。

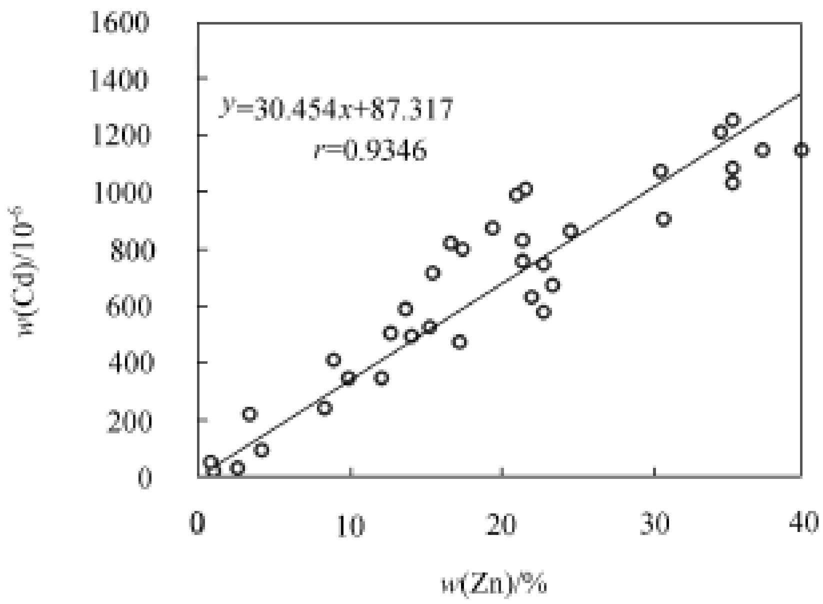


图 4-18　矿石 w(Cd)-w(Zn) 相关图解

(三) 镉在不同矿段中的分布特点

该矿床主要矿段（点）的镉含量和 w(Zn)/ w(Cd) 比值，见表 4-23。

表 4-23　主要矿段（点）的镉含量和 w(Zn)/ w(Cd) 比值

矿段（点）	镉含量/ 10^{-6}		w(Zn)/ w(Cd) 比值	
	范围	平均值	范围	平均值
铜街	23.35～1211.92	618.95	216.9～855.1	367.8
曼家寨	56.89～1010.22	599.76	137.1～383.9	239.3
辣子寨	678.16～985.88	832.02	213.5～344.2	278.8
岩冲	352.07～1247.74	810.27	281.9～325.8	293.5
水洞厂	95.45～1087.10	586.59	213.6～869.1	394.1

将各采样点的镉含量和 w(Zn)/ w(Cd) 比值绘制成等值线图解（图 4-19），可见高镉含量与低 w(Zn)/ w(Cd) 比值叠合区主要位于主矿带的铜街—辣子寨一线，即镉的富集区，向四周镉的富集程度有所降低。

(四) 镉在不同矿石类型中的分布特点

根据含镉矿石的矿物组成和组构特点，将样品分为四种类型：(蚀变) 层状矽卡岩型，纹层状、条带状、块状石英硫化物型，绿泥石片岩型和后期热液叠加型。

表 4-24　不同矿石类型的镉含量和 w(Zn)/ w(Cd) 比值

序号	矿石类型（样品数）	镉含量/ 10^{-6}		w(Zn)/ w(Cd) 比值	
		范围	平均值	范围	平均值
①	(蚀变) 层状矽卡岩型 (12)	23.25～1211.92	542.09	137.1～855.1	311.4
②	纹层状、条带状、块状石英硫化物型 (14)	95.45～1087.10	663.40	154.1～437.9	290.4
③	绿泥石片岩型 (2)	506.40～497.46	501.93	250.4～283.8	267.1
④	后期热液叠加型 (7)	352.072～1247.74	805.24	257.8～676.9	366.0

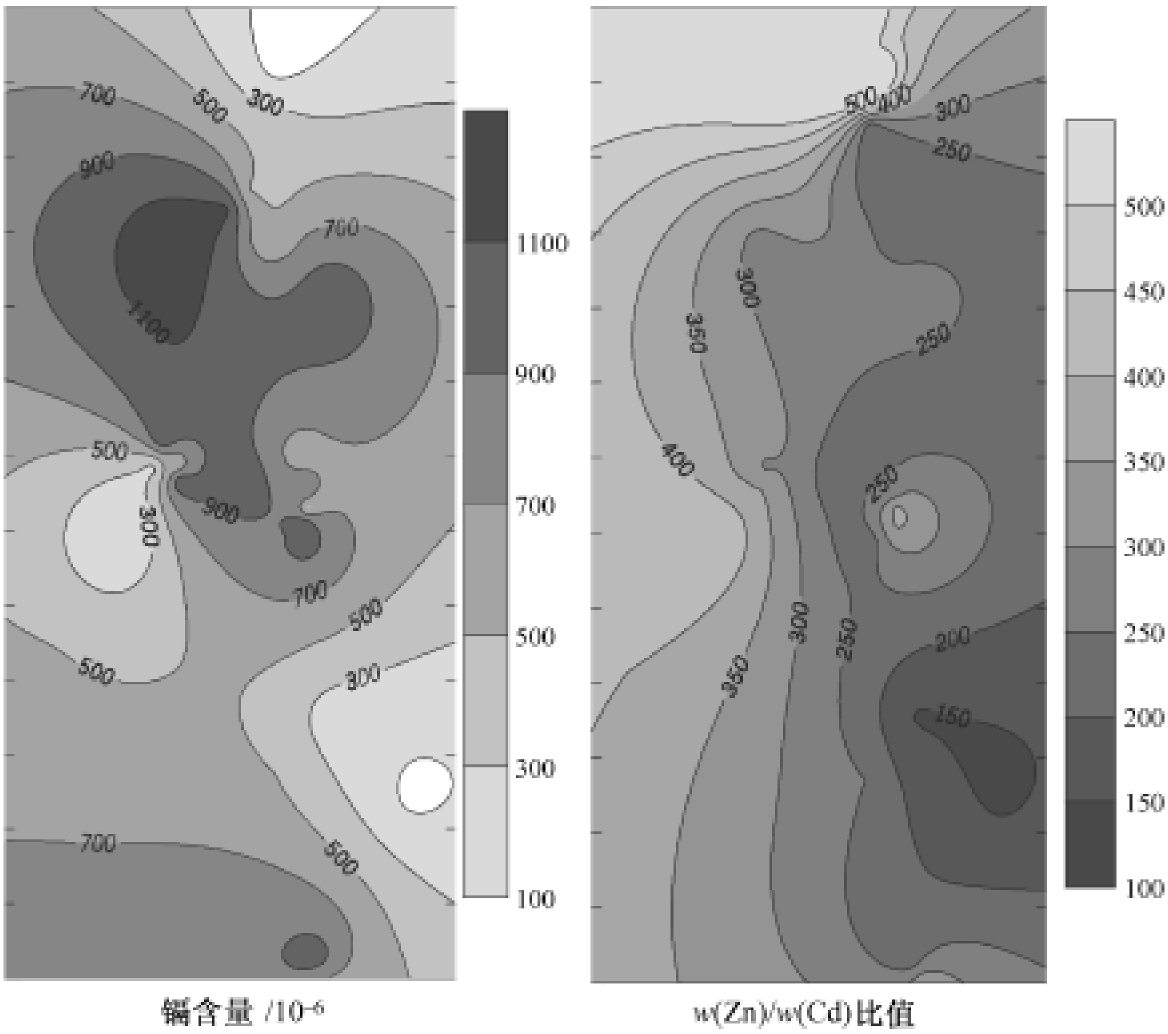


图 4-19　镉含量和 w(Zn)/ w(Cd) 比值等值线图

由不同矿石类型的镉含量和 w(Zn)/ w(Cd) 比值可见（表 4-24），第④类矿石镉平均含量最高，而 w(Zn)/ w(Cd) 比值的平均值具有③ < ② < ① < ④的特点，表现出随后期热液叠加强度增大而增加的趋势，即由于岩浆热液作用叠加，镉含量随锌矿化增强亦有所增加，但镉的富集程度相对有所降低。

（五）镉在不同物相中的分布特点

18 件矿石样品物相分析结果表明（表 4-25），尽管镉在不同样品、不同物相之间的含量变化较大，但某一物相镉含量在总量中所占比例（T_{Cd}%）却基本一致。

硫酸盐相的 T_{Cd} = 0.02%～0.63%，平均为 0.11%；氧化物和碳酸盐相的 T_{Cd} = 0.73%～23.21%，平均为 3.78%；硫化物相的 T_{Cd} = 53.06%～97.00%，平均为 90.71%；硅酸盐相的 T_{Cd} = 1.61%～23.21%，平均为 5.40%。如果除去硫化物含量较少的 DLG-61 号样品，则其余样品上述四种镉物相的 T_{Cd} 平均值，分别为 0.09%、2.63%、92.92%和 4.35%。

从总体上看，不同样品的 T_{Cd} 具有，硫酸盐相 < 氧化物和碳酸盐相 < 硅酸盐相 < 硫化物相的规律，这与所分析的样品绝大多数为原生矿石是吻合的，表明该矿床的镉主要分布于硫化物相中。

（六）镉在不同矿物中的分布特点

镉在该矿床的主要金属硫化物中均有分布（表 4-26）。其中，(铁) 闪锌矿最高；其次方铅矿、黄铜矿、磁黄铁矿等也含有少量镉。值得注意的是，在锡石、阳起石、磁铁矿等非硫化物矿物中也含有一定量的镉。

表 4-25　矿石镉的物相分析

样号	硫酸盐相		氧化物和碳酸盐相		硫化物相		硅酸盐相		总量
	含量/ 10^{-6}	T_{Cd}/ %	含量/ 10^{-6}	T_{Cd}/ %*	含量/ 10^{-6}	T_{Cd}/ %	含量/ 10^{-6}	T_{Cd}/ %	10^{-6}
DLG-43	1.052	0.12	19	2.18	835	95.97	15	1.72	870.052
DLG-58	0.161	0.03	13	2.04	595	93.24	30	4.70	638.161
DLG-61	0.154	0.51	7	23.21	16	53.06	7	23.21	30.154
DLG-70	0.199	0.06	9	2.86	283	89.78	23	7.30	315.199
DLG-73	0.399	0.05	10	1.34	706	94.84	28	3.76	744.399
DLG-84	0.166	0.02	11	1.36	782	97.00	13	1.61	806.166
DLG-105	0.431	0.06	32	4.33	693	93.72	14	1.89	739.431
DLG-118	0.379	0.05	10	1.25	743	93.06	45	5.64	798.379
DLG-121	0.494	0.08	16	2.73	534	91.05	36	6.14	586.494
DLG-128	0.163	0.04	20	4.42	409	90.45	23	5.09	452.163
DLG-133	0.279	0.04	14	2.20	600	94.15	23	3.61	637.279
DLG-143	0.166	0.06	15	5.68	230	87.07	19	7.19	264.166
DLG-147	0.704	0.06	8	0.73	1052	96.54	29	2.66	1089.704
DLG-150	0.532	0.06	15	1.74	821	95.18	26	3.01	862.532
DLG-152	0.294	0.06	10	2.06	456	93.96	19	3.92	485.294
DLG-160	4.516	0.63	46	6.40	620	86.29	48	6.68	718.516
DLG-169	0.186	0.02	15	1.67	856	95.20	28	3.11	899.186
DLG-170	0.458	0.07	12	1.78*	620	92.20	40	5.95	672.458

注：* T_{Cd}/ %　表示该相在总量中所占百分比。

一般认为，低铁的闪锌矿镉含量较高。值得注意的是本矿床中，铁含量不同的闪锌矿之间镉含量和 w(Zn)/ w(Cd) 比值的差别并不大，其原因有待进一步研究。

闪锌矿中的镉含量和 w(Zn)/ w(Cd) 比值，可以作为判别矿床成因的地球化学参数(童潜明，1984；张乾，1987)。通过对比，该矿床与凡口铅锌矿床（热水沉积成因）（陈学明，1998)、黄沙坪多金属矿床（接触变质矽卡岩—热液成因）(谷莉，1997）和大岭口银铅锌矿床（陆相火山热液成因）（魏元柏，1992）等的闪锌矿均有一定的共性，这从一个侧面反映了该矿床的多因复成特点。

将矿物相对含量（根据有色地勘局 317 队资料换算）和单矿物镉含量结合起来，进行了镉的配分计算（表 4-27)。镉在不同矿物中的分配率为：铁闪锌矿 91.00%、角闪石类 5.27%、磁铁矿 1.22%、锡石 1.37%，磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿等硫化物也占有少量比率。可见，铁闪锌矿是该矿床最重要的含镉矿物。

表 4-26　都龙锡锌多金属矿床矿物中的镉含量

矿物	单矿物化学分析				电子探针分析				资料来源
	样品数	镉含量/%			样品数	镉含量/%			
		最低	最高	平均		最低	最高	平均	
铁闪锌矿	7	0.127	0.955	0.255	11	0～0.03	0.32	0.03	有色地勘局 317 队，1991
（铁）闪锌矿	6	0.110	0.228	0.186	3	0.13	0.20	0.17	有色地勘局 317 队，1984
	12	0.121	0.181	0.145	8	0.13	0.28	0.21	本书
18 件（铁）闪锌矿				0.159	11 件（铁）闪锌矿			0.20	
磁铁矿	11	0.000	0.038	0.00573	3	0～0.10	0.17	0.08	有色地勘局 317 队，1991
黄铜矿	1			0.004	4	0	0.08	0.01	
磁黄铁矿	7	0.0005	0.002	0.00123	11	0～0.03	0.06	0.01	
阳起石	3	0.001	0.022	0.0241*					
毒砂	2	0.0006	≤0.002	0.0013	5	0～0.02	0.05	0.01	
方铅矿					4	0.05	0.84	0.37	
	3	0.005	0.010	0.007	2	0.15	0.30	0.22	有色地勘局 317 队，1984
黄铁矿					7				有色地勘局 317 队，1991
锡石					5	0.06	0.41	0.22	

注：* 原文如此，可能应为 0.0041。

表 4-27　都龙锡锌多金属矿床镉的配分计算

矿物	矿物含量/%	矿物镉含量/%	矿物中镉分配量	矿物中镉分配率/%
铁闪锌矿	10.04	0.1590	1.8644	91.00
磁黄铁矿	16.26	0.0010	0.0163	0.93
黄铜矿	0.51	0.0040	0.0020	0.12
毒砂	0.49	0.0013	0.0006	0.04
方铅矿	0.15	0.0070	0.0011	0.06
磁铁矿	3.77	0.0057	0.0215	1.22
锡石	0.40	0.0600	0.0880	1.37
角闪石	22.56	0.0041	0.0925	5.27

各类矿物分配率之和，分别为硫化物 92.14%，氧化物 2.59%，硅酸盐矿物 5.27%，与矿石的物相分析结果（特别是扣除 DLG-61 号样品后）十分接近。如果考虑未参加镉配分计算的碳酸盐类及硫酸盐类矿物，则物相分析结果与配分计算结果是基本一致的，这也说明镉物相分析数据是可信的。

（七）镉的赋存状态

我们开展了比较系统的矿相学研究，未鉴别出镉的独立矿物。电子探针镉的 K（射线）面扫描分析，显示镉在铁闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿、黄铁矿和磁铁矿等矿物中，多呈散点状、网环状均匀分布，不存在富镉微区，表明在这些矿物中镉以类质同象形式存在。它的 X 射线衍射分析表明，镉含量不同的（铁）闪锌矿样品具有一致的衍射图谱。而且通过对衍射图谱的分析，未鉴别出硫镉矿、方镉矿等镉的独立矿物的特征谱线，也表明镉主要存在于（铁）闪锌矿的晶格中。

矿物表面作用广泛存在于各种地球化学过程中，其中共沉淀吸附就是矿物表面作用中重要的现象之一（Balistrier，1984；Reeder，1986；Yigal，1991）。闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等硫化物对镉均具有较强的吸附能力（Gilles，1986；吴大清，1996）。本区在热水沉积作用形成的鲕状黄铁矿因其表面特性，可能对镉具有较强的吸附能力，从而成为后期变质作用和岩浆热液作用中，镉再次富集的重要来源之一。对此，我们拟开展进一步的研究。

此外，该矿床地处亚热带，气候温暖湿润，表生风化作用较强。在此条件下，氧化带可能存在次生成因的镉的独立矿物。

前人研究和本次研究均表明该矿床原生矿石中，镉主要呈类质同象形式。当然，不排除还有其他存在形式。

（八）镉的富集规律

根据区域、矿床、矿段、矿石类型、物相和矿物等不同层次上镉的分布特点，以及镉的赋存状态研究，可以初步总结出该矿床中镉具有如下的富集规律：

(1) 老君山地区是一个高镉背景区；

(2) 镉与锌具有极其相似的成矿作用地球化学行为；

(3) 锡锌金属主矿带，亦是镉富集程度较高的地段；

(4) 变质改造和岩浆热液叠加，可以使矿石中镉含量和 $w(Zn)/w(Cd)$ 比值有所增加；

(5) 镉主要以存在于矿石的硫化物相中；

(6)（铁）闪锌矿是镉最主要的载体矿物。

三、镉的富集 - 成矿机制

（一）成矿流体特征

矿石中石英的流体包裹体数量较多，但粒径多小于 5μm，主要为纯液相包裹体和液相包裹体，气液比主要为 5%～25%。

石英中流体包裹体主要有四种分布形式：分散状孤立分布，沿石英颗粒边界成群分布，平行于石英的生长层呈环带状分布，沿石英中的微裂隙呈线状分布（具有一定的定向性）。其中，前三种分布形式的包裹体具有类似的气液比，并以纺锤形、四边形等形态为主，具有原生包裹体的特征。

包裹体成分分析表明（表 4-28），液相成分中，阳离子总体上，$Na^{+} > Ca^{2+} > K^{+} > Mg^{2+}$，阴离子总体上，$Cl^{-} > F^{-} > SO_4^{2-}$。气相成分总体上，$H_2O > CO_2 > N_2 > CH_4 > H_2$。综合气、液相成分，成矿流体总体上属于 CO_2-NaCl-H_2O 型溶液。

表 4-28　流体包裹体的液相、气相组成

样号	测试矿物	气相成分/（mol/ %）			液相成分/（mol/ L）								
		H_2	N_2	CH_4	CO_2	H_2O	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
LDL-72	石英	0.02	0.98	0.74	0.54	97.71	0.015	0.017	0.005	0.006	0.066	0.008	0.001
LDL-76(1)	石英	0.05	1.27	0.48	0.60	97.60	0.044	0.103	0.012	0.004	0.113	0.016	0.003
LDL-76(2)	闪锌矿	0.16	0.35	0.89	3.06	95.54	0.14	0.363	n.d.	0.019	0.535	0.055	0.004
LDL-87(1)	闪锌矿	0.07	2.44	2.02	4.06	91.41	0.101	0.693	n.d.	0. 066	0.770	0.245	0.015
LDL-87(2)	方铅矿	0.19	0.51	0.68	9.79	88.82	0.148	0.854	n.d.	0.066	1.117	0.065	0.008
LDL-102	闪锌矿	0.12	1.55	1.35	1.99	94.99	0.068	0.232	n.d.	0.046	0.288	0.172	0.029
LDL-104	方铅矿	0.06	3.72	2.39	2.78	91.05	0.175	4.930	n.d.	0.071	8.565	0.163	0.014
LDL-129	石英	0.03	1.04	0.34	0.75	97.84	0.078	0.079	0.009	0.002	0.208	0.007	0.003

原生流体包裹体的均一温度为 240～400℃，平均 318℃；冰点温度为 - 1.5℃～ - 8.2℃，计算得盐度为（2.56%～11.95%）NaCl 当量（Potter，1977），主要集中在（5%～11%）NaCl 当量；利用 NaCl - H_2O 体系的温度 - 盐度 - 密度图解（卢焕章，1990；Bischoff，1991），获得密度为（0.65～0.90）g/cm^3。根据盐度和均一温度，运用邵莲洁（1986）提出的经验公式，获得压力为（650～900）$\times 10^5$Pa；pH 值为 4.50～8.58，主要集中在 5～7，为弱酸性-弱碱性；E_h 值为 - 0.65～ - 0.96，流体具还原性。

（二）成矿物质来源

1. 铅同位素地球化学特征

铅同位素是示踪矿床成矿金属来源的有力工具。该矿床矿石和围岩的铅同位素组成见表 4-29。该矿床矿石铅的值集中在 10 左右，在 Zartman 图解（Zartman，1981）中，主要投影于上地壳演化线附近，表明矿石铅的来源较浅。绝大多数 Sedex 型矿床中的铅同位素组成投影在 Stacey 和 Kramers 平均增长曲线附近，且一般位于该曲线上方。本矿床的矿石铅也具有这一特征（Large，1981；韩发，1999）。

由矿石铅同位素 Δβ - Δγ 成因分类图解可见（图 4-20）（朱炳泉，1998），该矿床矿石铅投影在上地壳源铅区和造山带铅区内。而作为对比的大厂、白牛厂和大降坪等三个 Sedex 型矿床（韩发，1997；高子英，1997；陈多福，1998），它们的投影范围大致处于海底热水作用铅区与都龙矿床之间。这四个矿床形成过程中热水沉积体系的岩石组合特征、热水沉积作用后所经历的地质作用的改造和叠加等因素，可能制约着它们的矿石铅与海底热水活动铅的偏离程度。通过与围岩铅同位素组成对比，可见该矿床的矿石铅基本处于花岗片麻岩、田蓬组变质岩铅和老君山花岗岩之间（图 4-21），反映矿石铅可能是上述源岩铅混合的产物。尤其是花岗片麻岩和老君山花岗岩，与矿石具有非常相似的铅同位素组成特征，它们可能是矿石铅的主要源区。

表 4-29　矿石和围岩的铅同位素组成

类别	样品编号	测定对象	铅同位素组成（1σ绝对误差）			模式年龄 Ma	μ
			$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$		
花岗片麻岩	Stp-1	长石	18.763±0.001	15.693±0.001	38.832±0.001	92	10.00
	DLG-30		18.434±0.001	15.644±0.001	38.514±0.001	235	9.87
花岗岩	LDL-57		18.404±0.001	15.674±0.001	38.869±0.001	318	10.01
	LDL-56		18.533±0.001	15.738±0.001	39.127±0.001	349	10.26
	LJS-5		18.662±0.001	15.708±0.001	39.025±0.001	197	10.09
花岗斑岩	YX-4		18.623±0.001	15.760±0.001	39.187±0.001	328	10.33
	ZK83049-56		18.538±0.001	15.675±0.001	38.902±0.001	221	9.98
	ZK83049-56	黄铁矿	18.625±0.001	15.704±0.001	38.986±0.001	216	10.08
片岩	ZP-8	全岩	19.032±0.005	15.760±0.004	39.931±0.009	35	10.24
	ZP-29		20.665±0.041	15.782±0.030	42.688±0.084	-	10.12
	P13-1		18.918±0.032	15.670±0.026	39.667±0.067	-	9.87
大理岩	ZP-21	全岩	18.330±0.002	15.627±0.001	38.605±0.005	278	9.82
	P12-1*		17.744±0.005	15.513±0.004	38.057±0.010	491	9.47
	P12-2*		18.658±0.008	15.681±0.005	39.219±0.016	145	9.97
	P13-2*		17.314±0.005	15.496±0.005	37.808±0.010	788	9.95
	LDL-82*		18.349±0.009	15.449±0.010	38.016±0.019	-	9.04
	LDL-103		18.481±0.002	15.653±0.002	38.865±0.006	218	9.89
矿石	LDL-76	磁黄铁矿	18.524±0.002	15.679±0.002	38.951±0.016	240	10.00
	LDL-76	铁闪锌矿	18.527±0.029	15.694±0.029	39.043±0.070	268	10.06
	LDL-90	铁闪锌矿	18.533±0.018	15.685±0.013	39.126±0.033	245	10.02
	LDL-95	铁闪锌矿	18.474±0.010	15.652±0.009	38.848±0.023	222	9.89
	LDL-25	黄铜矿	18.560±0.020	15.771±0.018	39.226±0.049	393	10.40
	LDL-85	黄铁矿	18.531±0.004	15.692±0.004	39.000±0.010	261	10.05
	LDL-87	闪锌矿	18.578±0.007	15.749±0.007	39.182±0.019	338	10.29
	LDL-87	方铅矿	18.568±0.002	15.736±0.002	39.146±0.006	321	10.24
	LDL-102	闪锌矿	18.515±0.005	15.717±0.005	39.082±0.015	322	10.17
	LDL-104	方铅矿	18.473±0.004	15.655±0.004	38.873±0.010	229	9.90
	LDL-105	黄铁矿	18.495±0.0009	15.679±0.0003	38.946±0.002	261	10.00

注：* 由中国科学院地球化学研究所彭建华测定，其余样品由地矿部宜昌地质所同位素室测定。
μ值和模式年龄采用 Stacey 和 Kramers 两阶段模式计算（Stacey，1975）。

综上所述，本书认为都龙锡锌多金属矿床的铅来源较浅，并具有多源的特点。其中矿石铅在热水沉积期主要来源于基底前寒武系变质岩，并在热水沉积期和区域变质期受到田蓬组围岩铅的混染，岩浆热液期主要来源于燕山期老君山花岗岩。

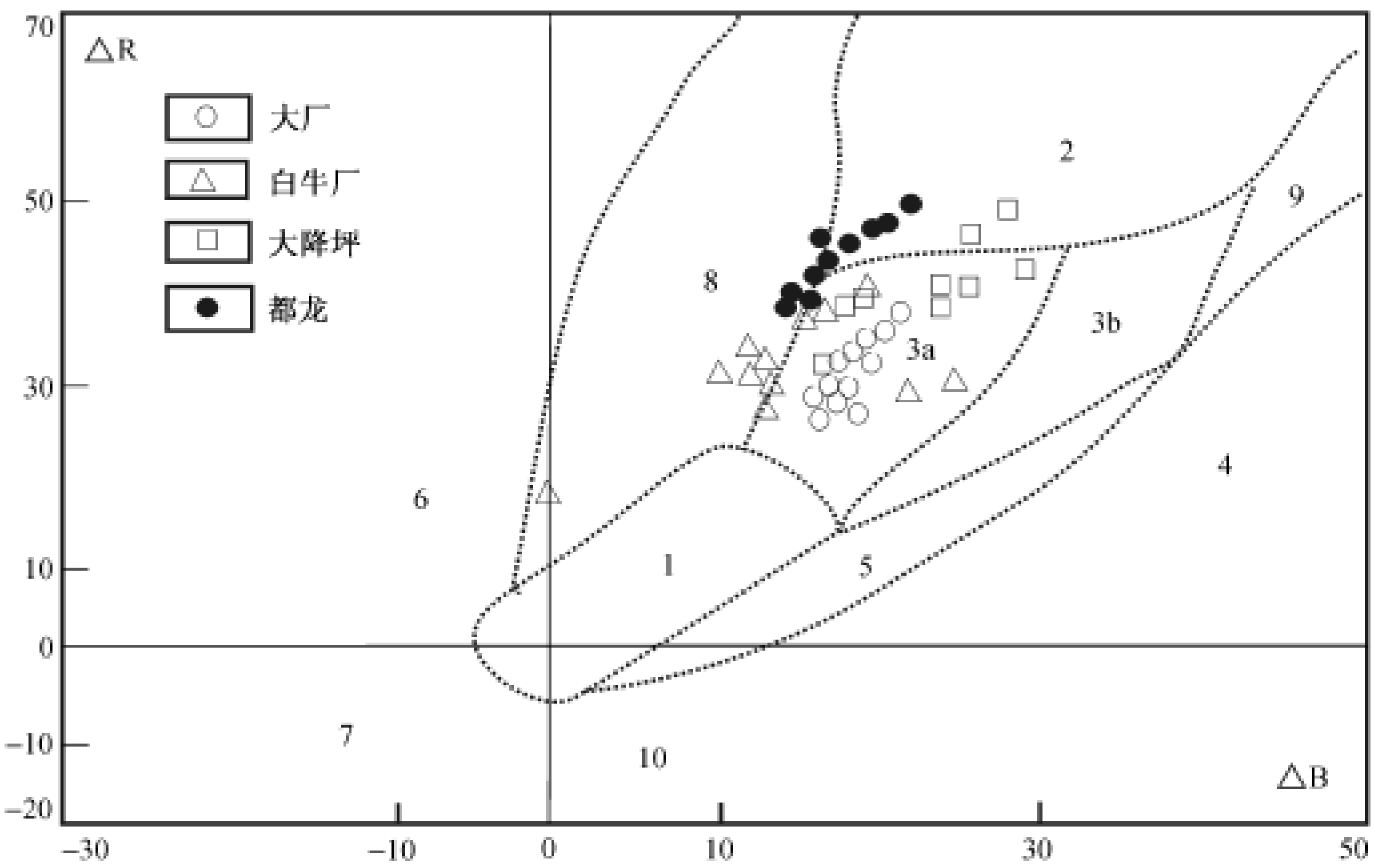


图 4-20　都龙锡锌多金属矿床矿石铅 Δβ - Δγ 成因分类图解

1—地幔源铅；2—上地壳源铅；3—上地壳与地幔混合的俯冲带铅（3a. 岩浆作用，3b. 沉积作用）；4—化学沉积型铅；5—海底热水作用铅；6—中深变质作用铅；7—深变质下地壳铅；8—造山带铅；9—古老页岩上地壳铅；10—退变质铅

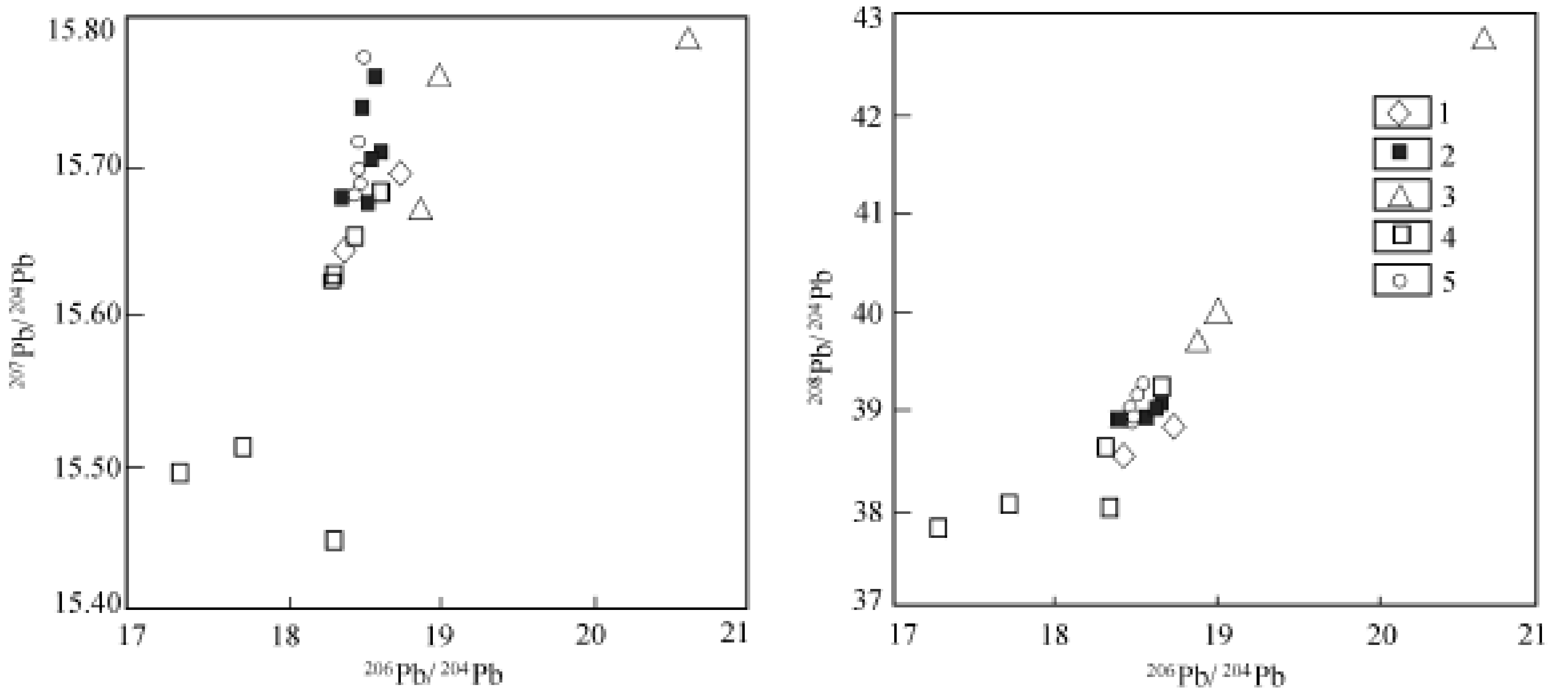


图 4-21　都龙锡锌多金属矿床围岩和矿石的铅同位素组成图解

1—花岗片麻岩；2—老君山花岗岩；3—片岩；4—大理岩；5—矿石

2. 铷 - 锶同位素地球化学特征

该矿床矿石的铷 - 锶同位素组成见表 4-30。

表 4-30 矿石的铷 - 锶同位素组成

样号	测试对象	$w(Rb)/10^{-6}$	$w(Sr)/10^{-6}$	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr^{*}$	^{87}Rb	^{86}Sr	$w(Rb)/w(Sr)$
LDL-72	石英	1.775	0.693	7.409080	0.725019±53	0.005763	0.000778	2.561
LDL-76 (1)	全岩	190.147	2.934	190.529000	0.894190±85	0.617362	0.003240	64.808
LDL-76 (2)	闪锌矿	34.551	0.787	128.668000	0.857438±99	0.112177	0.000872	43.902
LDL-76 (3)	石英	167.348	6.705	72.767600	0.806588±40	0.543337	0.007467	24.959
LDL-77	石英	53.680	0.594	268.400000	1.004910±82	0.174285	0.000649	90.370
LDL-78	石英	51.802	0.665	230.792000	0.966600±81	0.168188	0.000729	77.898
LDL-102	闪锌矿	0.241	1.265	0.550543	0.714179±17	0.000783	0.001422	0.191
LDL-104	方铅矿	0.031	0.233	0.386476	0.712683±50	0.000101	0.000262	0.133
LDL-129 (1)	全岩	0.9886	2.010	1.396080	0.714562±32	0.003200	0.002292	0.483
LDL-129 (2)	石英	5.479	58.664	0.269834	0.713928±20	0.017789	0.065924	0.093

根据该矿床矿石及单矿物（石英和硫化物）的铷 - 锶等时线，获得的 $I_{Sr}=0.7162\pm0.00598$（Liu Y. P.，1999）。而同属于老君山成矿区的南秧田矿床和新寨矿床，I_{Sr}分别为 0.7159±0.00083 和 0.7236±0.00157，三者表现出区域性的一致，暗示了它们具有相同的锶源区。这组比值明显区别于老君山花岗岩的 I_{Sr}（0.732）和寒武纪海水的锶比值 0.709（Burke，1982），而与大陆古老硅铝质岩石的锶比值（0.720±0.005）吻合（福尔，1983）。区域上具有这种锶同位素组成特征的源区，最可能为基底前寒武系变质岩。与基于铅同位素地球化学特征的推断相呼应，表明基底前寒武系变质岩是成矿金属的重要源区之一。

3. 硫同位素地球化学特征

都龙锡锌多金属矿床硫化物的硫同位素组成 $\delta^{34}S=-1.5‰\sim+8.3‰$，极差为 9.8‰；并以正值为主，且多集中于 +0.4‰～+5.2‰之间，平均为 +2.1‰，具有较明显的塔式效应（表 4-31、图 4-22）。结合流体包裹体研究和矿物组合特征，我们认为硫化物的硫同位素组成，大致可以代表成矿流体的硫同位素组成。

研究表明，现代海底热水体系形成的硫化物的 $\delta^{34}S$ 值变化于 2.5‰～5.6‰之间，平均为 4.7‰±1.1‰（韩发，1999）。本区矿石中硫化物的 $\delta^{34}S$ 值与上述特征值基本一致。另外，该矿床的硫同位素组成随沉积层序向上而表现出逐步增大的趋势，与块状硫化物矿床硫同位素组成的分组现象一致（Lusk，1973）。目前比较普遍的观点是：热水沉积成因的块状硫化物矿床，硫主要源于深部岩浆房和（或）同时期海水硫酸盐的无机还原作用（Large，1981；Sangster，1976）。

表 4-31　都龙锡锌多金属矿床硫化物的硫同位素组成

矿段	样　号	测定矿物	$\delta^{34}S/‰$	矿段	样　号	测定矿物	$\delta^{34}S/‰$
铜街	T1 - 1	磁黄铁矿	0.6	曼家寨	5901 - 1	磁黄铁矿	0.8
	都硫 5	铁闪锌矿	2.6		2701 - 1	磁黄铁矿	0.4
	都硫 6	铁闪锌矿	1.6		1101 - 1	磁黄铁矿	- 0.7
	A1005 - 1	铁闪锌矿	1.2		都硫 7	铁闪锌矿	- 1.5
	A1010	黄铁矿	2.2		都硫 8	铁闪锌矿	1.0
	A1028	黄铁矿	3.8		都硫 10	铁闪锌矿	2.7
	A1005 - 3	铁闪锌矿	1.0		都硫 11	黄铜矿	0.6
	A1005 - 2 - 2	磁黄铁矿	1.0		LDL - 16	铁闪锌矿	0.5
辣子寨	都硫 S	铁闪锌矿	0.4		LDL - 25	黄铜矿	0.9
	L1 - 1	铁闪锌矿	1.8	岩冲水洞厂	LDL - 64 (1)	黄铁矿	3.5
	L1 - 2	磁黄铁矿	1.8		LDL - 64 (2)	闪锌矿	2.8
	LDL - 95	铁闪锌矿	0.7		LDL - 64 (3)	方铅矿	0.9
南当厂	LDL - 86 (1)	黄铁矿	5.2		LDL - 102	闪锌矿	7.5
	LDL - 86 (2)	闪锌矿	4.9		LDL - 104	方铅矿	8.3
	LDL - 86 (3)	方铅矿	4.5	全区平均 $\delta^{34}S/‰$			2.1

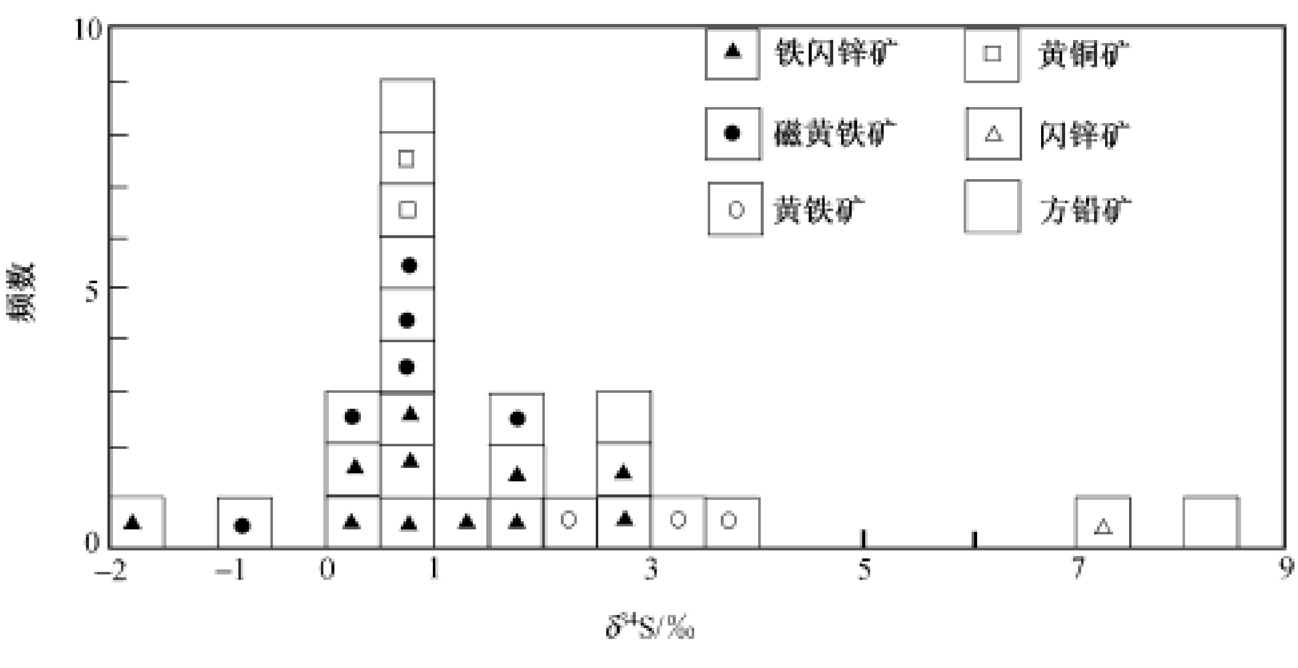


图 4-22　硫同位素组成直方图

尽管经历了后期的变质作用和岩浆热液作用，但该矿床的硫同位素组成仍然保留了热水沉积矿床的一些特征。由下部层序向上，该矿床的硫同位素组成从接近于零，变化到较大的正值，在一定程度上反映了热水沉积过程中，由深部岩浆硫为主向海水硫为主的动态变化过程。因此，本书认为热水沉积期硫主要来源于深部岩浆硫、海水硫酸盐的无机还原作用。当然，燕山期岩浆热液作用也有不容忽视的贡献，区域变质作用可能使硫发生了一定程度的同位素均一化。

4. 稀土元素地球化学特征

稀土元素的地球化学性质相对稳定，是判别成岩成矿物质来源的一组较为灵敏的示踪剂。

本文采用北美页岩组合样，对本区矿石和围岩的稀土元素组成（表 4-32）进行了标准化。可见本区片岩具有典型的北美页岩型配分模式，表明在低于角闪岩相的区域变质作用中，稀土元素未发生明显的迁移（王中刚，1989）。我们可以通过与各种相关地质体的比较，来解析矿石的稀土元素地球化学特征所蕴涵的成因信息。本区矿石的稀土元素配分模式特征具体如下（图 4-23）：

表 4-32　该矿床稀土元素含量表（$w_B/10^{-6}$）

类别		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
矿石	铜街(6)	5.836	13.103	1.393	5.424	1.014	0.166	0.871	0.141	0.864	0.157	0.483	0.080	0.552	0.068	4.692
	曼家寨(8)	5.900	11.398	1.298	4.924	1.011	0.156	1.149	0.206	1.249	0.305	0.750	0.112	0.811	0.126	8.351
	辣子寨(4)	11.475	21.960	2.526	9.748	1.795	0.291	1.763	0.283	1.837	0.330	1.043	0.151	1.169	0.156	12.225
	岩冲(3)	7.512	15.069	1.684	7.015	1.445	1.421	1.496	0.247	1.538	0.273	0.763	0.110	0.705	0.087	9.858
	水洞厂(6)	2.567	5.317	0.612	2.416	0.525	0.342	0.539	0.100	0.687	0.128	0.389	0.060	0.435	0.055	4.774
	南当厂(4)	1.435	2.980	0.337	1.172	0.226	0.143	0.189	0.023	0.191	0.025	0.060	0.009	0.055	0.031	0.916
花岗岩(4)		15.510	33.648	4.701	14.769	3.293	0.277	3.150	0.385	1.681	0.296	0.715	0.139	0.767	0.098	7.638
钨锡石英脉(1)		2.818	8.765	0.686	1.938	0.146	0.009	0.079	0.006	0.015	0.003	0.008	0.002	0.008	0.005	0.039
片岩(2)		39.538	82.879	9.129	30.974	6.194	1.295	6.139	1.059	5.624	1.582	3.359	0.480	3.751	0.524	30.303
大理岩(2)		10.449	15.027	2.0465	6.652	1.3055	0.5595	1.2895	0.223	1.2605	0.3655	0.743	0.1045	0.8275	0.1475	8.202

(1) 层状矽卡岩型和硅质岩型矿石组：铜街、曼家寨、辣子寨三个矿段的样品，基本属于这一类型。配分模式总体表现为近水平的曲线。一般具有弱 Ce 负异常，Eu 中等—弱负异常，与变质岩、尤其是与片岩比较接近。研究表明，由于晶体结构的特点，石英和硫化物对稀土元素不存在选择性富集。因此，它们的稀土元素特征可以反映矿物形成的介质环境（王京彬，1990）。曼家寨矿段的石英和铁闪锌矿的稀土配分模式介于片岩和海水之间，均表现为略为左倾的曲线，且 Eu 负异常的程度随稀土元素总量增加而加大。

(2) 碳酸盐型矿石：岩冲、南当厂两矿段（点）的矿石，基本属于此类型，一般具不同程度的 Eu 正异常和弱的 Ce 负异常，配分模式总体与大理岩极其相似。而水洞厂矿点的矿化特征具有过渡性，配分模式也表现出双重性。

通过与变质岩、花岗岩对比，表明本区矿石与变质岩的稀土元素特征相似。研究表明(Graf，1977；Fryer，1983；高怀忠，1999)，不同类型的海底热水沉积物的稀土元素，特别是属于变价元素的 Ce 和 Eu 的地球化学行为，受热水的物理化学性质、喷流方式、源区特征和陆源碎屑混入比例等因素影响，因而具有不同的稀土元素配分模式。因为陆源碎屑具有较高的稀土元素含量，所以对沉积物稀土元素特征影响较大。根据该矿床矿石与一些典型的热水沉积物具有相似的稀土元素配分模式，并结合矿床地质特征，我们认为热水沉积成矿作用在该矿床的形成过程中占有重要地位。该矿床不同类型矿石的稀土元素总量变

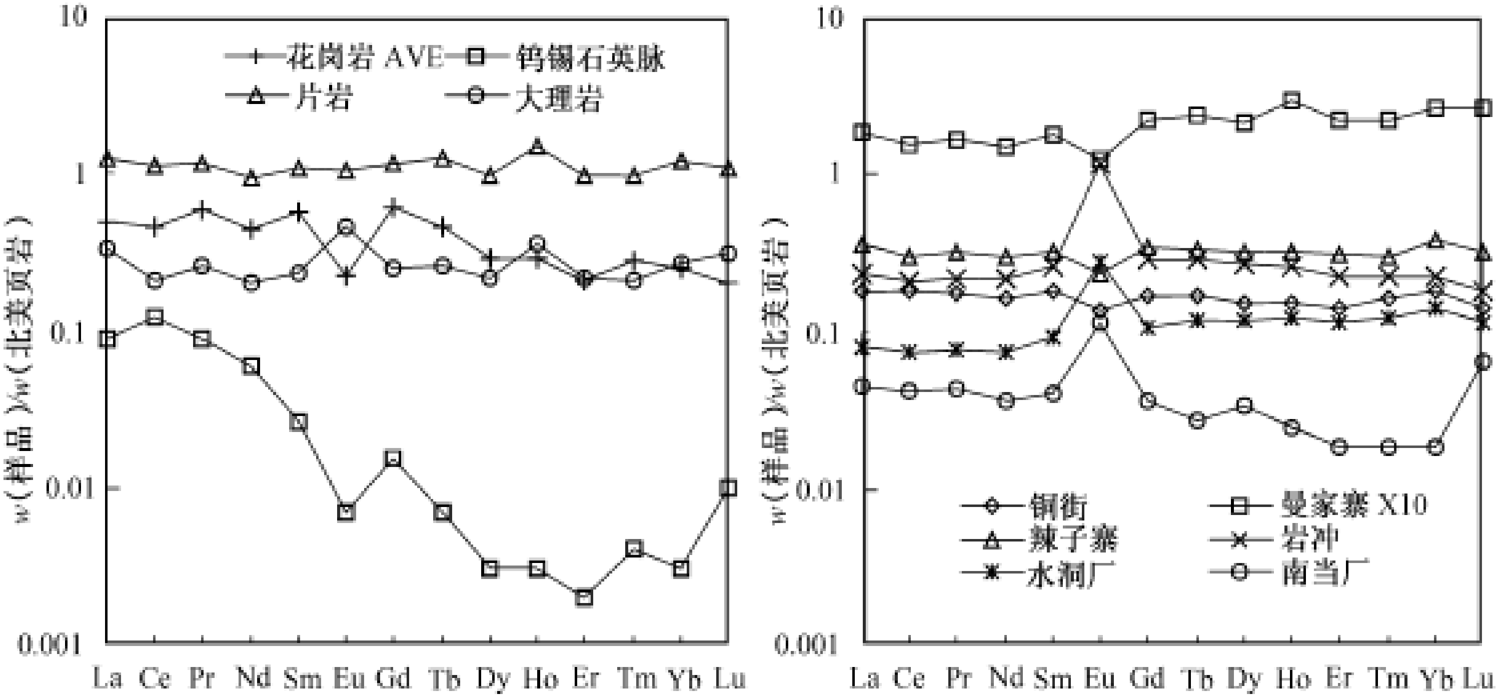


图 4-23　都龙锡锌多金属矿床矿石和围岩的稀土元素配分模式图解

化较大，但均低于片岩，该特点反映了海底热水、海水和陆源碎屑等不同源区组分的混合作用。

综合成矿元素含量特征、铅同位素、铷-锶同位素和稀土元素地球化学特征，表明都龙含镉的锡锌矿床的成矿物质具有多来源的特点：该矿床成矿金属元素在热水沉积期主要来源于基底变质岩系；在区域变质期和岩浆热液期，含矿变质岩也提供了一部分成矿金属元素；岩浆热液期，成矿金属则主要来源于老君山花岗岩。硫同位素地球化学特征表明，硫主要为深源硫，热水沉积期主要来源于深部岩浆房和深循环海水，岩浆热液期主要来源于老君山花岗岩，同时区域变质作用也可能起到了一定的同位素均一化作用。

（三）镉的迁移和沉淀机理

1. 镉的迁移形式

成矿流体中金属元素主要以络合物形式迁移（Frantz，Euaster，1973）。流体中配位体的种类、相对含量以及络合物的稳定性，制约着成矿金属元素的络合物形式（曾骥良，1984）。

根据流体包裹体成分，该矿床的成矿流体大体上为 CO_2-NaCl-H_2O 型水。因此，镉最有可能呈氯络合物、其次是氟络合物形式迁移。同时，成矿流体具有还原性，暗示有可能存在还原态硫离子团，由此推测硫氢络合物也可能是镉的一种迁移形式（Frantz，Euaster，1973）。

2. 镉的沉淀环境和机理

根据 $T = 300℃$、$P = 10^5$Pa 条件下，主要硫化物组合的 $f(O_2)$ - $f(S_2)$ 图解（图 4-24），确定了变质期和岩浆热液期的硫、氧逸度变化范围大致为 $f(O_2) = 10^{-32.5}$～$10^{-37.5}$，$f(S_2) = 10^{-10}$～10^{-15}。根据典型的矿物生成关系，不同成矿期中镉的沉淀富集，可以分别用下列反应式表述：

(1)　$\Sigma Zn^{2+} + \Sigma Cd^{2+} + \Sigma S^{2-} \rightarrow \underset{\text{含镉闪锌矿}}{(Zn,Cd)S}$　（热水沉积期）

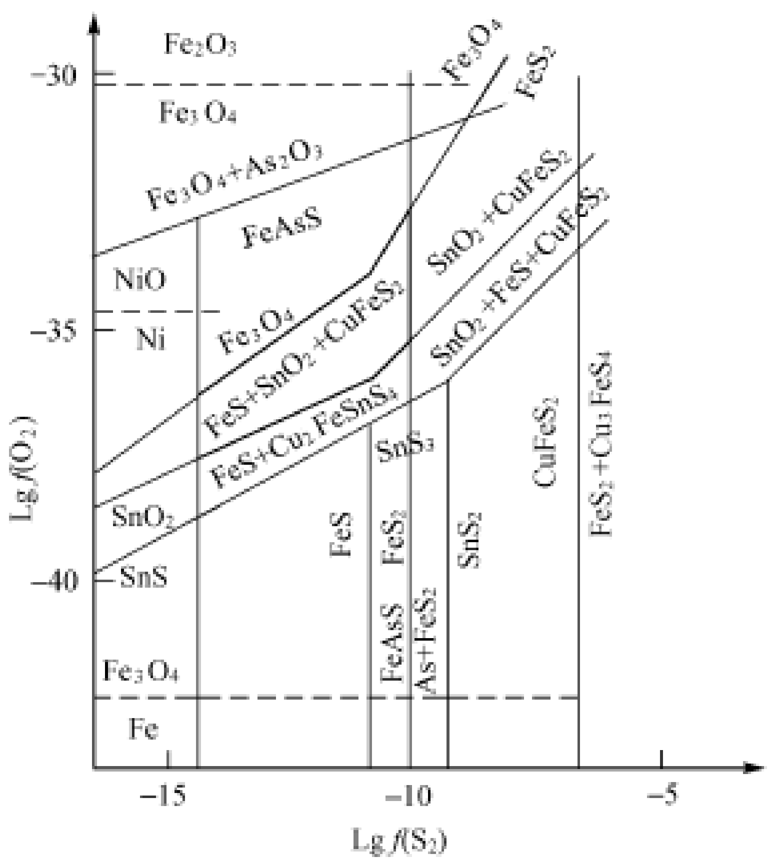


图 4-24　都龙锡锌多金属矿床主要矿物组合的 $\lg f(O_2)-\lg f(S_2)$ 图解
图中斜线阴影区表示本区主要矿石矿物组合的硫、氧逸度变化范围
($t=300$℃，$p=10^5$ Pa)

(2)　$4(\Sigma Zn^{2+}, \Sigma Cd^{2+})+4FeS_2 \rightarrow 5(Zn_{0.8}Fe_{0.2}Cd)S+3FeS$　(变质改造期)

鲕状、胶状黄铁矿　含镉铁闪锌矿　磁黄铁矿

(3)　$5(Zn_{0.8}Fe_{0.2}Cd)S+Cu^{2+}+HS^{-} \rightarrow 4(Zn,Cd)S+CuFeS_2+H^{+}$　(岩浆热液叠加期)

含镉铁闪锌矿　含镉闪锌矿　黄铜矿

四、成矿时代

该矿床矿石硫化物铅同位素两阶段模式年龄为222～393Ma，平均为282Ma，与老君山地区区域变质作用时代（自海西期至印支期）一致，结合南秧田矿床和新寨矿床的Rb-Sr等时线年龄也属于印支期，反映了区域变质作用具有一定的区域成矿意义（Liu Y. P., 1999）。

根据该矿床石英和硫化物单矿物的Rb-Sr等时线年龄 $t=(76.7\pm3.3)$ Ma（图4-25），与老君山复式岩体之第三期K-Ar年龄（75.9Ma）一致，但构筑该等时线的样品 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值变化范围很大（0.2698～268.40），获得的初始锶比值（0.71620±0.00598）与老君山花岗岩（$I_{Sr}=0.732$）明显不同，表明该年龄代表了由于岩浆热液事件的叠加而发生同位素重新均一化的时间，即矿床最终形成的年龄。

五、成矿模式

（一）热水沉积与含矿沉积建造的构筑

晚元古代至早古生代，由于陆缘拉张裂陷作用，滇东南形成一东西向裂陷盆地。中寒武世田蓬期，基底剥离断层基础上发育起来的马关-都龙断裂进入活动期，在老君山地区形成以都龙为沉降中心的陆缘次级半深水—深水盆地。

海水沿断裂向深部渗透，在达到一定深度时，受地温梯度和（或）深部岩浆房的影

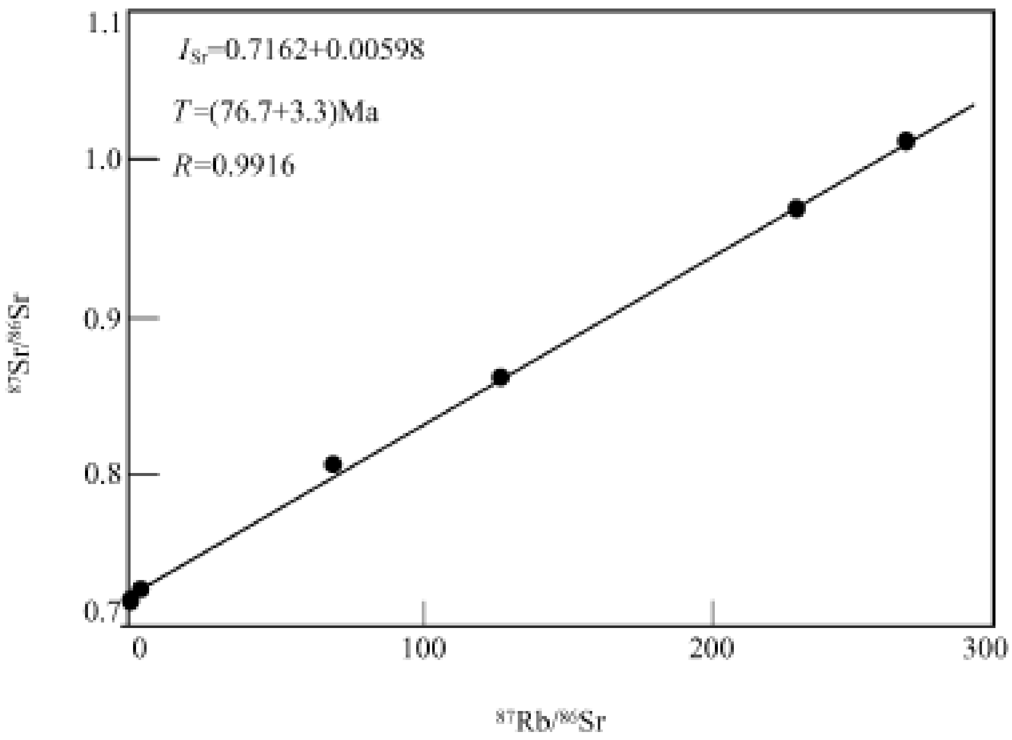


图 4-25　都龙锡锌多金属矿床的$^{87}Sr/^{86}Sr$ - $^{87}Rb/^{86}Sr$ 图解

响，海水被加热而形成热水，这种热水由于与正常海水存在一定的密度差，并受到构造作用的驱动而回返上升，周而复始形成一个热水循环系统。

热水与基底变质岩系发生水-岩反应，将其中的成矿物质淋滤出来。当成矿热水回返至海底沉积界面附近时，由于温度、压力骤变，以及与海底沉积物之间的水-岩作用，成矿元素溶解度降低而沉淀析出。

在热水活动间歇期，发育陆源碎屑和内源碳酸盐沉积。热水沉积与正常沉积交替发育，形成了该矿床的含矿沉积建造。

（二）变质改造与成矿物质再富集

海西期至印支期，该矿床的含矿沉积建造，遭受了绿片岩相—低角闪岩相变质-变形作用，以及与变质流体的水-岩反应。含矿围岩中原有矿物重结晶或形成新的矿物组合，钙硅酸盐层及其附近的钙泥质岩形成早期层状矽卡岩，含硫化物硅质层形成纹层状—条带状重构造。同时，水-岩反应使变质流体中的成矿物质卸载下来，生成大量铁闪锌矿和磁黄铁矿等矿物。变质作用中，镉随以铁闪锌矿为主的硫化物晶出而发生了再次富集。

（三）岩浆热液叠加与矿床最终形成

燕山中晚期，地壳岩石部分熔融形成老君山花岗岩的母岩浆。岩浆汲取了源区的成矿元素，并在分异过程中使这些元素逐步富集到流体相——岩浆热液中。岩浆侵入和岩浆热液活动，使含矿变质建造发生接触热变质和热液蚀变，同时也使围岩中的部分成矿物质活化迁移。在岩体与含矿变质建造中大理岩接触带附近，形成接触变质矽卡岩和相关的锡钨铜矿体。早期层状矽卡岩型矿体遭受了热液蚀变而形成晚期层状矽卡岩型矿体，随之叠加了一定规模的矿化，矿床最终形成。

第五章　锗的矿床地球化学

早在 1871 年，俄国化学家 Mendeleev 就预言一个“类硅”的化学元素的存在，并在元素周期表中为其留下了一个位置。1886 年，德国化学家 Winkler 在分析硫银锗矿（Argyrodite，Ag_8GeS_6）的过程中分离出了该元素，以他的祖国命名为锗（Germanium）。锗属于典型的分散元素。长期以来，人们一直认为分散元素不能形成具有独立工业开采价值的矿床。目前工业用锗主要作为副产品取自铁矿、铅锌矿以及煤矿中。近年来，我国在云南临沧和内蒙古乌兰图嘎相继发现两个产在煤层中的超大型锗矿床，有力地证明了分散元素并不“分散”，可以发生超常富集形成工业矿床甚至超大型矿床（涂光炽，1994；胡瑞忠等，1996；庄汉平等，1997；高振敏等，1999；王兰明，1999；卢家烂等，2000；秦胜利，2001）。本章主要以临沧超大型锗矿床为例，围绕矿床地质背景、元素赋存状态，物质来源，有机质在锗元素沉积富集及成矿过程中的可能作用进行比较详细研究，试阐明分散元素超常富集形成独立矿床的可能的物理化学条件和成矿机制。

第一节　锗的元素地球化学

一、锗的地球化学性质

锗位于元素周期表第四（氪）周期第 IV 簇，原子系数为 32，电子构型为 $4s^2 4p^2$，原子量为 72.6，包括有五种稳定同位素，它们的相对丰度分别为 ^{70}Ge（20.55%）、^{72}Ge（27.37%）、^{73}Ge（7.67%）、^{74}Ge（36.74%）和 ^{76}Ge（7.67%）。在铁陨石、石铁陨石和地壳中，这些稳定同位素存在着明显的同位素分馏（Hirata，1999）。除了自然同位素外，锗已知有 9 个人工短寿命的同位素：^{65}Ge、^{66}Ge、^{67}Ge、^{68}Ge、^{69}Ge、^{71}Ge、^{75}Ge、^{77}Ge、^{78}Ge。锗同锡、铅一样，次外电子层共 18 个电子，为典型的铜型离子。它有 4 个价电子，容易失去价电子而形成稳定的 Ge^{4+}；在还原条件下，锗易形成 2 价离子。Ge^{2+} 与 Sn^{2+} 均是强还原剂，在自然条件下不易存在（刘英俊，1984）。锗的主要地球化学参数列入表 5-1。

锗是一个在地质上令人困惑的元素。锗是典型的分散元素，从原始地幔（1.13×10^{-6}～1.31×10^{-6}）→大洋地壳（1.4×10^{-6}～1.5×10^{-6}）→大陆地壳（1.4×10^{-6}～1.6×10^{-6}）（Anderson，1982；Wank，1984；Taylor，1985），锗的丰度几乎没有明显的变化，但取决于地球化学环境，锗还表现出明显的亲石、亲铁、亲铜（亲硫）和亲有机质的特性，诸如伟晶岩、低温硫化物、铁的氧化物和氢氧化物等不同矿物组合以及煤中均含锗（Bernstein，1984；Pokrovski，1999）。

由于锗和硅的原子半径和化学性质相似，这两个元素具有特征的最外层电子结构、相近的原子或离子半径，锗在地壳中的地球化学行为最明显的趋势是替代矿物晶格中的硅。在岩浆结晶分异过程中，锗与硅的分离程度很小，广泛分散在硅酸盐、粘土和碎屑沉积物中。多数情况下，大陆地壳岩石和矿物中含锗（1～2）$\times10^{-6}$，Ge/Si 原子比接近 1×10^{-6}

表 5-1　锗的地球化学参数表

项目	数据	项目	数据
元素符号	Ge	共价半径 (10^{-10}m)	1.22
原子序数	32	离子半径 (6 配位，10^{-10}m)	0.73 (+2)，0.53 (+4)
原子量	72.59	电离势 (V)	7.88
原子体积 (cm^3/g)	13.6	还原电位 (V)	-0.12
原子密度 (g/cm^3)	5.35	离子电位 (V)	7.55，2.74
熔点 (℃)	937.4	*EK* 值	10.53 (4+)
沸点 (℃)	2830	原始地幔丰度 (10^{-6})	1.13～1.31
电子构型	$4S^24P^2$	大陆地壳丰度 (10^{-6})	1.4～1.6
地球化学电价	4-，2+，4+	铁陨石丰度 (10^{-6})	25～14
原子半径 (12 配位，10^{-10}m)	1.225	石铁陨石丰度 (10^{-6})	70.8
电负性	2.0	大洋地壳丰度 (10^{-6})	1.4～1.5
铁陨石 $\delta^{70}Ge/^{73}Ge$ (‰)	-0.94～-4.02	铁陨石 $\delta^{72}Ge/^{73}Ge$ (‰)	-0.36～-1.33
石铁陨石 $\delta^{70}Ge/^{73}Ge$ (‰)	-2.70	石铁陨石 $\delta^{72}Ge/^{73}Ge$ (‰)	-0.61
地壳 $\delta^{70}Ge/^{73}Ge$ (‰)	-0.11～0.14	地壳 $\delta^{72}Ge/^{73}Ge$ (‰)	-0.40～0.508

(据刘英俊等，1984；Hirata，1999)

(Wittman 和 H rmann，1976)。锗以类质同象方式进入各种硅酸盐中的能力是不一样的。在某一特定的火成岩或变质岩中，锗具有富集在岛状硅酸盐、帘状硅酸盐和层状硅酸盐的倾向，而在架状硅酸盐中含量降低。锗较易进入硅氧四面体聚合能力小的硅酸盐矿物的晶格中。锗具有强烈富集在晚期的岩浆结晶分异物和其他结晶时存在大量挥发分的岩石（如伟晶岩、云英岩和矽卡岩)。这些岩石中的黄玉、石榴子石和云母具有相当高的锗含量，可能与 Ge^{4+} 与 Al^{3+} 的类质同象有关。锗在许多低温过程中的地球化学行为类似与硅的“重稳定同位素”。在地壳岩石的化学风化过程及锗被入海口和海洋中生物成因蛋白石吸收的过程中，锗的行为与硅类似，表现在淡水、海水和生物成因的蛋白石中的 Ge/Si 原子比约为 1×10^{-6}，与地壳值接近；在溶液中均以类似的氢氧配合物[$Ge(OH)_4$ 和 $Si(OH)_4$]存在。

锗的亲硫性使其富集在某些硫化物中，特别是沉积岩中富闪锌矿、富铜的硫化物矿床的硫化物。在闪锌矿、硫砷铜矿、黝锡矿、硫银锡矿和锡黝铜矿中发现较高含量的锗。所有的这些矿物具有 4 价锗呈四面体的闪锌矿或纤锌矿衍生结构（Bernstein，1985)。锗在硫化物中与在氧化物中有着不同的结晶化学性质。锗以 Ge^{4+} 类质同象进入闪锌矿晶格并在其中发生富集（含量可达 3000×10^{-6})，是锗在硫化物矿物中结晶化学最大的特点。但也有人认为 Ge 是以 GeS_2 形式进入闪锌矿内。由于化学性质的相似，有时大量的 Ge 替代硫化物中 4 价、四面体配位的 Sn。这种替换最多发生在硫银锡矿中，硫银锡矿的含锗量可以超过 1%（Moh，1976)。硫砷铜矿（Cu_3AsS_4）中常发现高含量的锗，可能是由于 Ge(Ⅳ）替代了 As（Ⅴ)。锗在硫化物中除以类质同象进入简单硫化物矿物晶格外，还形成 GeS_3^{2-} 及 GeS_4^{4-} 等形式的硫锗酸根类质同象进入含锗硫盐类矿物。锗除以分散状态进入许多矿物成分中外，在稀少的情况下还形成了含量超过了 1%而可视为锗的独立矿物(表 5-2)。

表 5-2　锗的独立矿物

矿　　物	分　子　式	主要发现地
硫化物		
硫银锗矿 Argyrodite	Ag_8GeS_6	Freiberg；玻利维亚；韩国
灰锗矿 Briartite	$Cu_2(Fe,Zn)GeS_4$	特苏墨布；扎伊尔
锗石 Germanite	$Cu_{11}Ge(Cu,Zn,Fe,Ge,W,Mo,As,V)_{4\sim6}S_{16}$	特苏墨布；扎伊尔
硫铜锗矿 Renierite	$Cu_{10}(Zn_{2-x}Cu_x)Ge_{2-x}As_xFe_4S_{16}$	特苏墨布；扎伊尔
未命名	GeS_2	宾夕法尼亚 Forestville
锗酸盐/氧化物		
Argutite	GeO_2	法国 Pyrenees 闪锌矿
铅铁锗矿 Bartelkeite	$PbFe^{2+}Ge_3O_8$	特苏墨布深部氧化带
锗磁铁矿 Brunogeierite	Fe_2GeO_4	特苏墨布；Pyrenees
Carboirite	$FeAl_2GeO_5(OH)_2$	法国 Pyrenees 闪锌矿
锗铁黑云母 Ge-lepidomelane	$(K,Na,H_3O)_2Fe_6(Ge_5Al_3)O_{20}(Cl_2(OH)_2)$	法国 Pyrenees 闪锌矿
Otjisumetite	$PbGe_4O_9$	特苏墨布深部氧化带
氢氧化物		
Mangan-stottite	$Mn^{2+}Ge(OH)_6$	特苏墨布深部氧化带
羟锗铁石 Stottite	$Fe^{2+}Ge(OH)_6$	特苏墨布深部氧化带
硫酸盐		
羟锗铅矾 Itoite	$Pb_3Ge(SO_4)_2O_2(OH)_2$	特苏墨布深部氧化带
水锗铅矾 Fleischerite	$Pb_3Ge(OH)_6(SO_4)_2\cdot3H_2O$	特苏墨布深部氧化带
水锗钙矾 Schaurteite	$Ca_3Ge(OH)_2(SO_4)_2\cdot3H_2O$	特苏墨布深部氧化带

（据 Bernstein, 1984; Yun et al., 1993）

锗在硫化物中的富集还取决于硫逸度和其他金属元素的活度。只有在低至中等硫逸度环境，Ge 才能进入 ZnS 中，并有可能替代 Zn 和 S（Malevskiy，1966）。硫比较丰富时，锗并不直接在 ZnS 中替代，如果锗浓度足够高，锗将形成自己的硫化物。锗含量较低时，它将在四面体位置替代硫酸盐中的金属。这种替代最明显的是直接替代 As 和 Sn。锗的行为也取决于 Cu、Ag 以及形成主要的含锗硫酸盐矿物（表 5-2）必要元素的活度。因此，在低至中等硫逸度环境，锗将富集在闪锌矿中；在高硫逸度（或高 Cu、高 Ag）环境，锗将形成自己的硫化物矿物或进入硫酸盐中。有时，甚至在低至中等硫逸度情况下，高的 Cu 或 Ag 活度将促进含锗 Cu 或 Ag 硫化物的形成。

锗的亲铁性主要表现在铁-镍陨石中富含锗、锗在岩浆作用过程中富集在含铁相中，以及某些沉积铁矿床中含锗量较高。锗在沉积铁矿和含铁硫化物矿床的氧化带中富集，可能与它们自溶液中沉降时铁的氢氧化物结合锗的能力有关。铁矿床中的锗主要富集在针铁矿（可达 5310×10^{-6}）和赤铁矿（可达 7000×10^{-6}）中（Bernstein，1985）。锗以 8 次配位状态进入赤铁矿中置换 Fe^{3+}，其置换方式为 $2Fe^{3+}=Ge^{4+}+Fe^{2+}$，形成锗与铁的固溶体。针铁矿中 OH 失去一个质子，并且通过 $Fe^{3+}+H^{+}=Ge^{4+}$ 替换，锗以 8 次配位状态进入针铁矿中。不同地质环境中的磁铁矿中经常富集锗，可能反映在磁铁矿和锗磁铁矿（Fe_2GeO_4）之间存在固溶体。羟锗铁石 $FeGe(OH)_6$ 中 Ge^{4+}-OH 和 Fe^{2+}-OH 共同形成 8 次配位。

锗的有机亲和力或亲有机指数较高，国内外的许多煤层中均发现有锗的富集。Pokrovski 等（1998）的实验表明，在 25～90℃条件下，锗与邻苯二酚、柠檬酸和草酸等易形成稳定螯合物。一般认为煤中的锗不形成独立矿物，而包含在煤的大分子组成中。但

是，长期以来对于煤中锗具体的有机结合形式则一直争论不休，通常认为有以下形式：①以 O-Ge-O 和 O-Ge-C 形式键合（Ryabchenko，1968）；②与煤中大分子的不同官能团通过 Ge-C 形式键合，或与腐殖酸螯合（Shpirt，1984）；③呈单个的有机化合物形式存在(Saprykin，1965)；④通过表面氧化还原反应和表面吸附形式存在于煤中有机质的表面(Swaine，1990)。

二、天体和陨石中锗的丰度

根据球粒陨石的组成，锗的宇宙丰度估计为 1.71Ge 原子/ 10000Si 原子（Mason 和 Moore，1982)。普通球粒陨石中的锗含量相对均一，平均 7.6×10^{-6}（Shima，1964)，10.6×10^{-6}（Onishi，1956)。Shima（1964）发现锗轻微富集在 Abee 顽火辉石球粒陨石（29.3×10^{-6}）和 Murry 碳质球粒陨石（17.3×10^{-6}）中。Allende 碳质球粒陨石中含锗 15×10^{-6} (Clarke 等，1970)。在石铁陨石中，相对于硅酸盐氧化物相，锗通常发现富集在金属相中(Onishi，1956；Shima，1964；EL Wardani，1957)。例如，Brenham 石铁陨石中，金属相中锗含量为 56×10^{-6}，硅酸盐氧化物中含锗 0.85×10^{-6}，陨硫铁中含锗 17.3×10^{-6}（Shima，1964)。尽管含量有所变化（$<0.1\times10^{-6}$～$n\times100\times10^{-6}$)，锗一般富集在铁陨石中(Wasson，1966)。根据铁陨石中的锗和镍的含量，Scott 和 Wasson（1975）对铁陨石进行了分类。另外，铁镍陨石中的锗含量通常为 $n\times100\times10^{-6}$。由于锗的太阳系丰度相比（C1 球粒陨石中 Ge/ Si（原子比） $=120\times10^{-6}$；Anders 和 Ebihara，1982)，地球火成岩中明显贫锗，通常认为地球上的锗大多数残留在铁镍地核和地幔中（Wittman 和 H rmann，1976；Chou，1978)。

三、不同地质体中锗的分布

从表 5-3 中可以看出，基性火成岩和花岗岩中的锗含量并没有明显差异。Goldschmidt (1954）注意到锗在一些霞石正长伟晶岩中富集，其 GeO_2 的含量为（5～10）$\times10^{-6}$。锗也富集在花岗质伟晶岩、云英岩的某些矿物中，特别是黄玉，云母和锂辉石。

硅质沉积岩和变质岩中的锗含量与火成岩中的锗含量比较接近（表 5-3)。页岩有时轻微富集锗，特别是含有机质的页岩（E.L Wardani，1959；Burton 等，1959；Breger 和 Schopf，1955)。沉积碳酸盐岩贫锗，平均只有 0.09×10^{-6}。在深海沉积物中，锗轻微富集在硅质粘土和锰结核中，钙质粘土和软泥中相对贫锗（表 5-3)。

锗在许多煤中的富集，特别是在煤灰中，已众所周知对此进行了广泛研究。无论是在不同地区还是某特定的矿床中，锗含量的变化范围可达几个数量级。美国华盛顿特区附近孤立的褐煤化原木中，锗含量可达 0.2%，灰分中含锗 7.5%（Stadnichenko 等，1953)。Chattanooga 页岩内的薄层煤中锗含量为 760×10^{-6}，页岩本身最高为 18×10^{-6}（Breger 和 Schopf, 1955)。煤中锗分布的大量研究（Breger，1958；Manskaya 和 Drozdova，1968；Smirnov，1977；Gluskoter 等，1977；刘英俊，1984；李春阳，1991；韩德馨，1996；胡瑞忠，1996）表明，锗在煤中的分布主要有四个特点：①煤中锗的含量与煤岩成分有密切的关系，镜煤是锗的最大载体，丝炭组分中含锗极低；锗在不同煤岩组分中含量变化序列是镜煤 > 亮煤 > 暗煤 > 丝炭。②锗在煤层顶、底部有富集现象，锗含量一般从煤层顶、低部向中间急剧降低；只有在煤层很薄时，整个煤层的顶、底板和中部才能都富含锗。③在同一煤层中，一般薄煤层比厚煤层含锗高，随煤层厚度的增加锗含量减少。④一般情况下，煤中锗的含量与灰分成反比，与挥发分成正比。锗在煤中的富集长期被认为集中在有机组

表 5-3 不同地质体中的锗含量

	平均	范围	样品数/个
整个地球	13.8×10^{-6}		
地壳	1.4×10^{-6}	$(1.0\sim1.7)\times10^{-6}$	
火成岩			
花岗岩和中酸性岩	1.5×10^{-6}	$(0.5\sim4.0)\times10^{-6}$	173
基性岩	1.4×10^{-6}	$(0.7\sim3.1)\times10^{-6}$	114
超基性岩	0.91×10^{-6}	$(0.55\sim1.6)\times10^{-6}$	20
沉积岩			
长英质	1.4×10^{-6}	$(0.2\sim3.3)\times10^{-6}$	34
碳酸岩	0.09×10^{-6}	$(0.03\sim0.17)\times10^{-6}$	6
变质岩			
长英质	1.7×10^{-6}	$(0.08\sim8.0)\times10^{-6}$	57
深海沉积物			
硅质软泥	1.7×10^{-6}	$(1.1\sim2.2)\times10^{-6}$	6
钙质软泥	0.3×10^{-6}	$(0.0\sim1.4)\times10^{-6}$	7
粘土	2.1×10^{-6}	$(1.4\sim2.8)\times10^{-6}$	41
锰结核	2.5×10^{-6}	$(1.8\sim3.2)\times10^{-6}$	2
大洋水	0.00005×10^{-9}		
总锗	60×10^{-9}	$(50\sim70)\times10^{-9}$	11
无机锗	7×10^{-9}	$(0\sim8)\times10^{-9}$	34
甲基锗	39×10^{-9}	$(35\sim43)\times10^{-9}$	75

(据 Bernstein，1984)

分中，只有很少量的锗分布在无机矿物相中（Goldschmidt 和 Peters，1933；Gluskoter 等，1977）。

许多学者都注意到锗在铁的氧化物中的富集现象。Bruton 等（1959）发现英格兰 Cumberland 的两件赤铁矿中锗含量分别为 43×10^{-6} 和 83×10^{-6}。Vakhrushev 和 Semenov（1969）发现火山-沉积成因磁铁矿-赤铁矿矿床中 32 件磁铁矿样品平均含锗 10.34×10^{-6}，矽卡岩矿床中 628 件磁铁矿样品平均含锗 2.5×10^{-6}。Bekmukhametov 等（1973）也发现锗在火山-沉积成因的磁铁矿-赤铁矿矿床中的富集（$\leq70\times10^{-6}$），并与矽卡岩中铁的氧化物（锗含量 $n\times10^{-6}$）、热液脉型矿床中铁的氧化物（锗含量 $\leq20\times10^{-6}$）以及沉积褐铁矿（锗含量 $n\times10^{-6}$）进行对比。Grigoryev 和 Zekenov（1965）也发现上述特征，同时发现采自印度尼西亚 Banu - Wuhu 火山附近海底热泉的 Fe - Mn 氧化物 - 氢氧化物颗粒中含锗 $(11\sim15)\times10^{-6}$。在美国犹他州西南华盛顿县的 Apex 矿区，原生的 Cu - Pb - Zn 硫化物矿石大部分被蚀变成褐铁矿、针铁矿、赤铁矿和蓝铜矿，锗在针铁矿（可达 5310×10^{-6}）和赤铁矿（可达 7000×10^{-6}）中发生超常富集。江苏省江浦县万寿山铁矿中，锗赋存于赤铁矿中，锗含量为 $(10\sim168)\times10^{-6}$，一般为 30×10^{-6}，可供利用的矿石平均含锗为 35×10^{-6}（中国矿床发现史江苏卷编委会，1996）。

不同成因铁矿床中锗的克拉克值为：岩浆型 1.75×10^{-6}、岩浆期后型 1.50×10^{-6}、火

山沉积型 16.5×10^{-6}、沉积型 1.5×10^{-6}和风化型 2.0×10^{-6} （Smimov，1977）。

具有商业价值的锗目前主要来自碳酸岩和页岩为容矿岩石的闪锌矿矿床中，包括上密西西比河谷地区（闪锌矿中含锗可达 420×10^{-6}；Hall 和 Heyl，1968）和法国 Saint - Slavy 闪锌矿矿床（闪锌矿含锗可达 3000×10^{-6}；Barbanson 和 Geldron，1983）。其他地区闪锌矿中锗含量研究表明，低温、晚期形成的闪锌矿中具有较高的锗含量。例如，广西环江县北山铅锌硫铁矿矿石平均含锗 10×10^{-6} （中国矿床发现史广西卷编委会，1996），凡口铅锌矿矿石中最高含锗 58×10^{-6}，锗主要赋存在浅棕色闪锌矿中（谭凤琴，1995）。会泽铅锌矿矿石中含锗（10～80）$\times10^{-6}$，锗主要赋存在闪锌矿中。矿石中的闪锌矿主要有两种：铁闪锌矿和（浅色）闪锌矿。铁闪锌矿含铁量较高，呈棕褐—黑色，半金属光泽，与毒砂、黄铜矿、斑铜矿共生。浅色闪锌矿呈浅棕—棕褐色，树脂光泽，与方铅矿、辉硫锑铅矿及辉硫砷铅矿等硫化物共生。浅色闪锌矿的形成温度明显低于铁闪锌矿，是锗的主要载体（韩润生等，2000）。

在扎伊尔 Kipushi Zn - Cu - Pb 硫化物矿床及纳米比亚 Tsumeb Pb - Cu - Zn 硫化物矿床中，富锗矿带位于高纯度铜矿石内部。矿床中含有锗的硫化物矿物：硫铜锗矿、锗石和少量灰锗矿。这些矿物也作为显微包裹体分散在许多深成矿石的内部。Kipushi 矿床中硫铜锗矿的数量相当丰富（Intiomsle 和 Oosterbosh，1974）。Tsumeb 矿床的锗石储量为 28 吨（S hnge，1964）。

Bischoff 等（1983）利用发射光谱方法分析了 9 件北纬 21°东太平洋隆起带内热水沉积成因的硫化物、硫酸盐和硅的混合物中的锗含量。富闪锌矿和纤锌矿的样品中锗含量（96～270）$\times10^{-6}$，而其他样品则为 $<1.5\times10^{-6}\sim27\times10^{-6}$。这一结果意味着，锗有可能中度富集在富锌的黑矿型和其他海底热液衍生的块状硫化物矿床中。

四、不同地质作用过程中锗的地球化学

锗在岩浆作用中表现为典型的分散元素，不能产生有工业价值的富集现象。它在普通岩浆岩中呈相当均匀的分布，并且沿着两条途径进入晶格内：一是以六次配位进入矿物置换与 Al^{3+} 相似的一系列离子；另一是以四次配位状态置换硅而进入硅酸盐矿物中。戈尔德施密特、费尔斯曼等的早期研究认为，锗在岩浆岩中的含量大体上与硅含量呈正比，即锗和硅平行增加富集并在残余熔体中发生最大限度的富集。后来的研究逐渐发现，锗是一个分布很广的元素，几乎在所有岩浆岩及岩浆矿物中都发现锗的存在。锗在所有类型岩浆岩中的丰度大约为 $1.n\times10^{-6}$，并且在基性岩和酸性岩之间没有差别。此外，单矿物中的锗含量分析表明，与石英和长石相比，橄榄石和辉石中一般富集锗（刘英俊等，1984）。

锗在岩浆作用过程中的地球化学行为特征主要表现为亲铁和亲石性。在 900℃，500×10^5 Pa 条件下，锗在铁橄榄石和 Fe - FeS 体系中高度亲铁（Wei 等，1968；Wei，1974）。铁金属中可含高达 20%的锗（原子比）（Viaene，1972）。Christopher 等（1999）在 1200℃、1×10^5 Pa 和不同氧逸度条件下，测定了锗在（成分接近钙长辉长无球粒陨石）熔体与硅酸盐相之间的分配系数。实验结果表明，（熔体/硅酸盐相）分配系数变化范围为 2.35～1070，随着氧逸度的增加，分配系数呈降低趋势。因此，锗强烈地倾向于分配在含铁-镍相中。Capobianco 和 Watson（1982）发现，在合成的玄武岩熔体中锗紧密地跟随硅的行为：在 10^5 Pa 条件下的镁橄榄石结晶过程中，锗选择性进入熔体的程度与硅是一样的。尽管在低压条件下，熔体中的 $w(Ge)/w(Si)$ 比值几乎为常量，橄榄石结晶时岩浆中锗还是发生了

一定程度的富集。Argollo 和 Schilling（1978）在夏威夷的一套火山岩中发现晚期分异的产物中富集 Ge 和 Si，但两者含量比值在所有岩石中几乎为常量。

因此，富铁镁质的基性岩从早期形成的相对低锗的岩浆中结晶时，由于锗在某些结晶出的矿物中具有相对较高的分配系数，锗发生了一定程度的富集；在晚期的花岗质的岩浆分异过程中，相反的情况占主导地位，由于锗在整个结晶体系中的分配系数降低，且岩浆结晶过程中 $w(Ge)/w(Si)$ 比值始终保持常量，锗并不表现出明显的富集。这可能是导致基性和花岗质岩石中全岩锗含量基本一致的主要原因。此外可能也与锗具有置换造岩矿物中许多元素的能力有关。

在伟晶岩形成作用中，与岩浆作用过程相比，锗发生了某些富集。锗在气成-热液作用过程中优先进入硅酸盐成分中，较少地存在于氧化物中，在硫化物内的更少。锗在花岗岩熔体与共存流体相中的分配实验结果亦表明，锗在流体相中的含量很低，$D_{Ge(流体/熔体)}$ 为 0.0003～0.06，表明锗强烈倾向分布在花岗岩熔体相中（T. B. Bai 等，1999）。锗相当集中见之于云英岩内，其中锗的含量为（3～10）$\times10^{-6}$。在云英岩、矽卡岩和含锡的高温石英脉矿床中，锗可在黄晶（平均为 200×10^{-6}～300×10^{-6}）、石榴子石（0.001%～0.0n%）、电气石（$<10\times10^{-6}$～100×10^{-6}）中发生富集。锗在这些矿物中的富集可能与 Ge^{4+} 和 Al^{3+} 的替代或这些矿物的聚合程度较低有关。

在内生迁移过程中，锗的最大富集发生于热液作用阶段，这主要与锗具有相当的活动性、化合物易挥发性和高溶解性有关。锗的独立矿物、甚至具有工业价值的锗矿床，都属于热液成因。

在热液作用中锗的地球化学行为的典型特征是它表现的亲硫性质，并使之堆积于中温特别是低温条件下的硫化物及硫盐中。锗常存在于含 Zn、Sn、Fe、Cu 的矿物中。高温热液条件下，锗的亲硫性质表现不强；随着热液温度的降低，同时也是硫浓度的增高，锗愈来愈多地进入硫化物矿物晶格，开始表现其强烈的亲硫性质。

所有原生含锗矿物在地表条件下都是不稳定的，以各种速度发生氧化分解。在一些富锗的热液硫化物矿床的氧化带中，锗常被大量地淋失。大多数情况下，锗呈 4 价状态被淋滤溶解而进入水溶液中（刘英俊等，1984）。

在海水中，锗含量约 0.05×10^{-9}，并且随着深度的变化而减少，Ge/Si（原子比）为 0.7×10^{-6}（Wardana，1957；Burton，1959）。除溶解的无机锗外，Lewis 等（1985）发现河流入海口或海湾中有甲基锗和二甲基锗存在，其含量与盐度呈线性正相关。河水含锗约（0.03～0.10）$\times10^{-9}$（Heide 和 Korner，1962），远离工业区和燃煤源的河水中 Ge/Si 原子比约为 0.6×10^{-6}。富含有机质的水体中 Ge/Si 原子比明显升高（Pokrovski，1998）。水体中的锗含量与许多重要的配位基（如 Cl^-、HCO_3^-、H_2S、Na^+ 等）含量之间缺乏正相关关系，表明锗不能与这些配位体形成配合物。锗氟配合物稳定性的实验数据表明，只有在酸性（pH < 3）、富氟（> 0.01mol/L）的溶液中，锗氟配合物才是稳定的（很难在地表环境中发现）。大多数热水和地表环境的氧化还原电位太高，以致不能形成二价锗的配合物，如 Ge^{2+}、$GeOH^+$ 或 $Ge(OH)_2^0$。因此，锗主要以四价锗的氢氧配合物 $Ge(OH)_4^0$ 形式，存在于除海水和富有机质地表水外的大多数天然水体中（Pokrovski，1998）。

因为 GeO_2 的高溶解度，转入表生溶液中的锗大部分被迁移较远，在迁移过程中由于一定物理化学条件通过不同方式固定于各种沉积物（尤其是富含有机质的沉积物）中。沉

积岩中锗的丰度主要取决于矿物成分。普通沉积物和沉积岩中锗的平均含量为：页岩 1.6×10^{-6}，砂岩 0.8×10^{-6}，碳酸岩 0.2×10^{-6}，深海沉积碳酸盐岩 0.2×10^{-6}，粘土 2.0×10^{-6}（Turekian 和 Wedepohi，1961）。富锗硫化物矿床氧化带的胶体形成物和褐铁矿中也常富集锗，个别情况下甚至形成锗的独立氧化物矿物。

变质岩中锗的平均丰度被定为 1.7×10^{-6}。主要变质岩类型锗的平均含量为：石英岩 1.4×10^{-6}、石英千枚岩 1.5×10^{-6}、千枚岩 2.5×10^{-6}、片岩 1.7×10^{-6}、正片麻岩 1.7×10^{-6}、副片麻岩 1.5×10^{-6}（巴顿，1959；威宁格，1965；斯奇朗，1968）。

关于变质反应中锗的地球化学行为尚未很好研究，值得指出的是，沉积变质的铁矿石有的已成为具有工业价值的锗原料。在铁矿石中，磁铁矿较赤铁矿富含锗。锗在沉积变质磁铁矿内以六次配位状态进入磁铁矿晶格置换 Fe^{3+}，其置换方式为 $Ge^{4+}+Fe^{2+}\rightarrow 2Fe^{3+}$。锗由吸附状态进入磁铁矿晶格，大概是在胶体氢氧化铁经受静压变质作用，去水再结晶形成无水氧化铁的过程中形成的。Johan 等（1983）发现在闪锌矿内部以显微包裹体形式存在的几个矿物中具有异常高的锗含量。这些矿物赋存在法国 Pyrenees 中部的几个变质成因的闪锌矿矿床中。这些矿床含有 Argutite（四面体 GeO_2）、锗磁铁矿和少量灰锗矿、carboirite（锗替代硬绿泥石中的硅）和锗铁黑云母（表 5-2）。这些矿床中榍石、黝帘石、褐帘石、绿泥石和石英可含有相当数量的锗，远远高于原来报道的这些矿物天然样品中的锗含量。这些矿床中的闪锌矿含锗（60～150）$\times10^{-6}$（Geldron，1983）。

近年来，一些学者基于对硅和锗全球地球化学循环的考虑，较系统地研究了海洋、地表水体、大陆地热体系以及现代洋中脊热水溶液中硅和锗的地球化学行为。

与河流、海洋和大陆岩石中的 Ge/Si（原子比）相比较，热液中的 Ge/Si（原子比）要高出许多，而且在大多数热水中，Ge 浓度和 Ge/Si（原子比）随温度的增高而增加。远离工业区和燃煤源的河水中 Ge/Si（原子比）约为 0.6×10^{-6}（Pokrovski，1998）。太平洋海底黑烟囱的 Ge/Si（原子比）为（8～14）$\times10^{-6}$，入海口河水中的 Ge/Si（原子比）为 0.54×10^{-6}，而循环海水中的 Ge/Si（原子比）为 0.7×10^{-6}（Mortlock，1993）。冰岛地热系统的 Ge/Si（原子比）约为 10^{-5}（Arnorsson，1984）。法国 MassifCentral 热水中的 Ge/Si（原子比）为 $10^{-4}\sim10^{-3}$（Criaud 和 Fouillac，1984）。富含有机质的水体中 Ge/Si（原子比）明显升高（Pokrovski，1998）。海水中含锗约 0.05×10^{-9}，并且随着深度的变化而减少（Wardana，1957；Burton，1959）。河水含锗约（0.03～0.10）$\times10^{-9}$（Heide 和 Korner，1962）。与河水和海水相比，锗在地热水和一些地下水中相对富集。日本地热水中一般含锗（1～15）$\times10^{-9}$，最高可达 40×10^{-9}。冰岛地热水中锗含量变化范围为（2～30）$\times10^{-9}$，并且锗含量与水温总体上呈正相关（Arnorsson，1984）。

锗含量与许多重要的配位基（如 Cl^-、HCO_3^-、H_2S、Na^+ 等）含量之间缺乏正相关关系，表明锗不能与这些配位体形成配合物。锗氟配合物稳定性的实验数据表明只有在酸性（$pH<3$）富氟（>0.01mol）的溶液（很难在地热环境中发现）中锗氟配合物才是稳定的。大多数热水和地表环境的氧化还原电位太高，以致不能形成二价锗的配合物，如 Ge^{2+}、$GeOH^+$ 或 $Ge(OH)_2^0$。因此，锗主要以四价锗的氢氧配合物形式，存在于除海水和富有机质地表水外的大多数天然水体中（Pokrovski，1998）。在 25～350℃、酸性至碱性溶液、饱和蒸气压条件下，四面体 GeO_2 的溶解度及溶液中锗的赋存状态的实验研究结果表明，锗的溶解度与温度呈明显的正相关；在 20～350℃、pH 值 0～8 条件下，溶液中的锗主要以

$Ge(OH)_4^0$ 形式存在；在 pH > 8～9 时，$GeO(OH)_3^-$ 离子的数量明显增加。理论计算结果表明锗的氢氧配合物与温度和 pH 的关系与硅的氢氧配合物类似，但是，$Ge(OH)_4^0$和 $Si(OH)_4^0$生成焓和热容的明显差别，将导致与含锗硅酸盐平衡的溶液中温度与 Ge/Si（原子比）出现较大变化。例如，计算结果表明，当温度从 25℃升高至 500℃，与含锗硅灰石（$Ca(Si, Ge)O_3$）平衡的溶液中 Ge/Si 比值增加了一个数量级。从理论上揭示了地热流体中 Ge/Si（原子比）与温度的关系（Pokrovski，1998）。

Koga（1967）注意到新西兰 Tanpo 火山带地热系统中某些热液蚀变岩石中锗强烈亏损，硅华中具有相当高的锗含量。与新鲜原岩相比，Arnorsson（1984）发现冰岛活动的高温地热系统中某些蚀变玄武岩中锗含量降低；活动地热田中 5 件硅泉华中锗含量为 $<0.1～1.6\times10^{-6}$，平均 0.8×10^{-6}，其 Ge/Si 比值小于共存热水中的 Ge/Si 值；5 件钙华样品中锗含量 $<0.1～2.5\times10^{-6}$，平均 0.9×10^{-6}，钙华自 pH 为 6～7 的温水中沉积，并含有一些不定形硅。

第二节　临沧锗矿床地质地球化学

一、区域地质概况

临沧锗矿区处于冈底斯 - 念青唐古拉褶皱系，昌宁-勐连褶皱带，临沧-勐海褶皱束中段的临沧-忙糯复背斜上，构造带走向为北西 330°。矿区由勐旺、临沧、帮卖、勐托四个晚第三纪断陷盆地组成，临沧锗矿床位于帮卖盆地中（图 5-1）。断陷盆地群的基底和周缘广大地区的岩石，均为澜沧江深大断裂以西、呈南北向分布的临沧—勐海巨型花岗岩基的组成部分。区内断裂和环形构造非常发育。断陷盆地群附近为地热异常区，有不少温泉出露（图 5-2）。

区内地层发育不全，主要出露上第三系中新统帮卖组，由砂岩、含碳砂岩、粘土及煤层组成。地质构造具有多旋回发育特征，岩浆活动频繁，区域变质作用和混合岩化作用强烈，伴生有多种矿产。

二、矿床地质特征

临沧锗矿床（包括大寨和中寨两个矿床）产在滇西临沧县境内、以花岗岩为基底的帮卖含煤碎屑岩盆地中（图 5-3）。

在矿区及其附近，花岗岩主要包括两种岩石类型：似斑状黑云母花岗岩，为花岗岩的主体，沿盆地群东部分布；二（白）云母花岗岩，呈 NNW 向沿盆地西缘（安坑—上寨—新寨一线）分布，为花岗岩的补体，局部见伟晶岩化并含有电气石，其中硫化物 - 石英脉多见。这些花岗岩具有富锗、富硅、铝过饱和、碱质含量高且钾大于钠等特点（表 5-4）。据景谷幅地质图的同位素定年资料，矿区花岗岩的形成时代在 193～253Ma 之间，属印支期产物。

帮卖盆地为一阶梯状半地堑式断陷盆地，长 10km，宽 4.5km，面积约 $16.4km^2$，轴向 NNW（北西 330°），受 NNW 和近 EW 向断裂控制。这两组断裂主要产于盆地西缘的基底中，具同沉积断裂性质。通过对盆地内不同层位中所含植物化石种属特性的鉴定，确定盆地中的地层属于新第三纪中新世，原核工业西南地勘局 209 大队（1985）将其划分为八个岩性段，共分 8 层（$N_1b^{1～8}$），总厚 120～2035m，由陆相地层组成（图 5-4）。

盆地地层主要由下部的洪积、冲积相的含岩块、花岗质碎屑岩和上部的泥炭沼泽相、

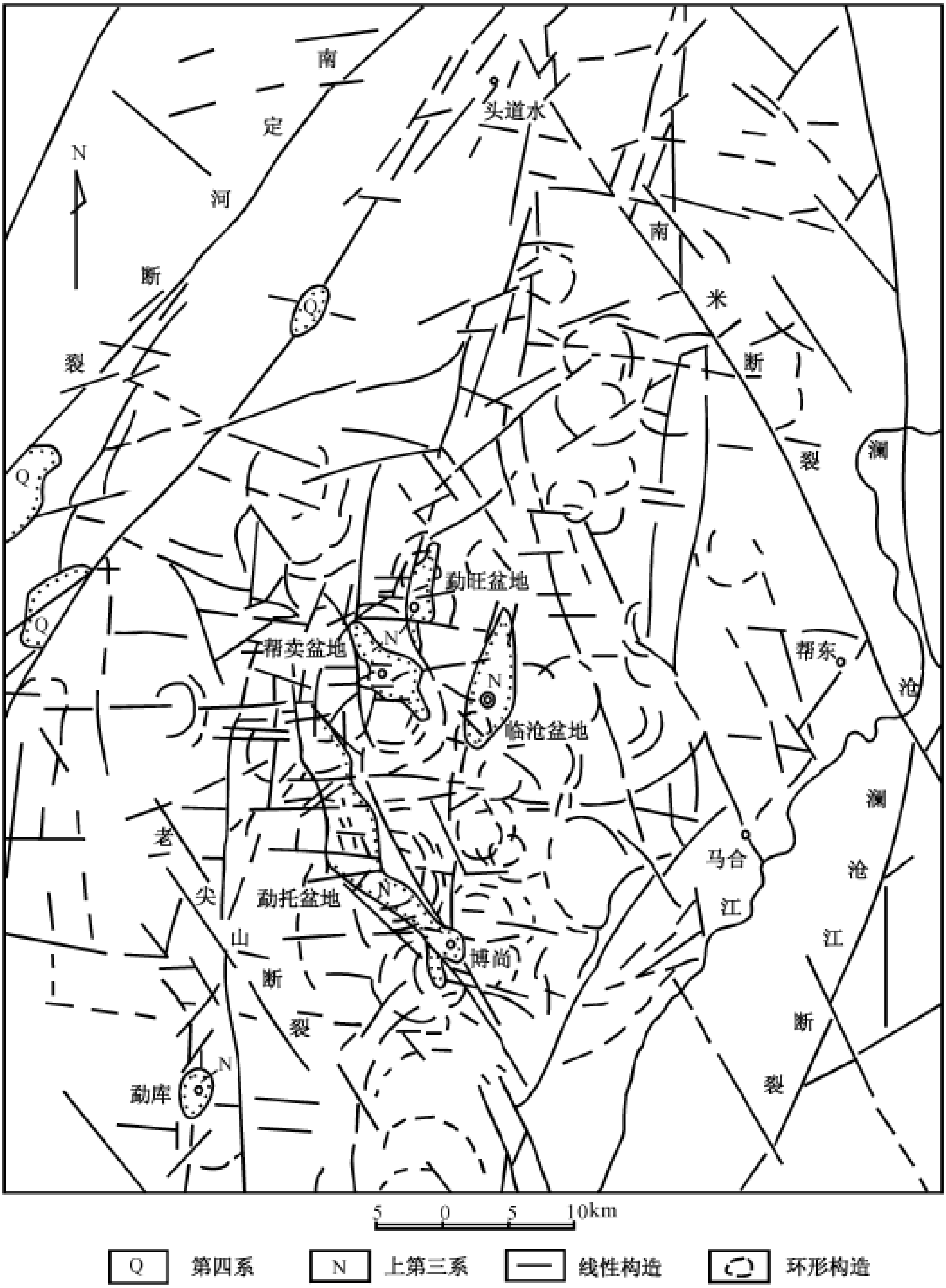


图 5-1　临沧锗矿床区域地质简图

（据云南省核工业 209 队资料，1996）

湖泊相、河流 - 湖泊相的砂岩、粉砂岩夹煤层及硅藻土等组成。由于受同沉积构造的控制，帮卖盆地东翼地层出露地层较全，厚度大，煤层少而薄，岩层产状平缓，未见锗矿化；西翼地层出露不全，煤层多而厚，岩层产状较陡，倾角达 50°，为锗主要的矿化区，矿化范围长约600m，宽400m，面积约0.25km^2（李余华，2000）。盆地共有三个含煤段（N_1b^2、N_1b^4和

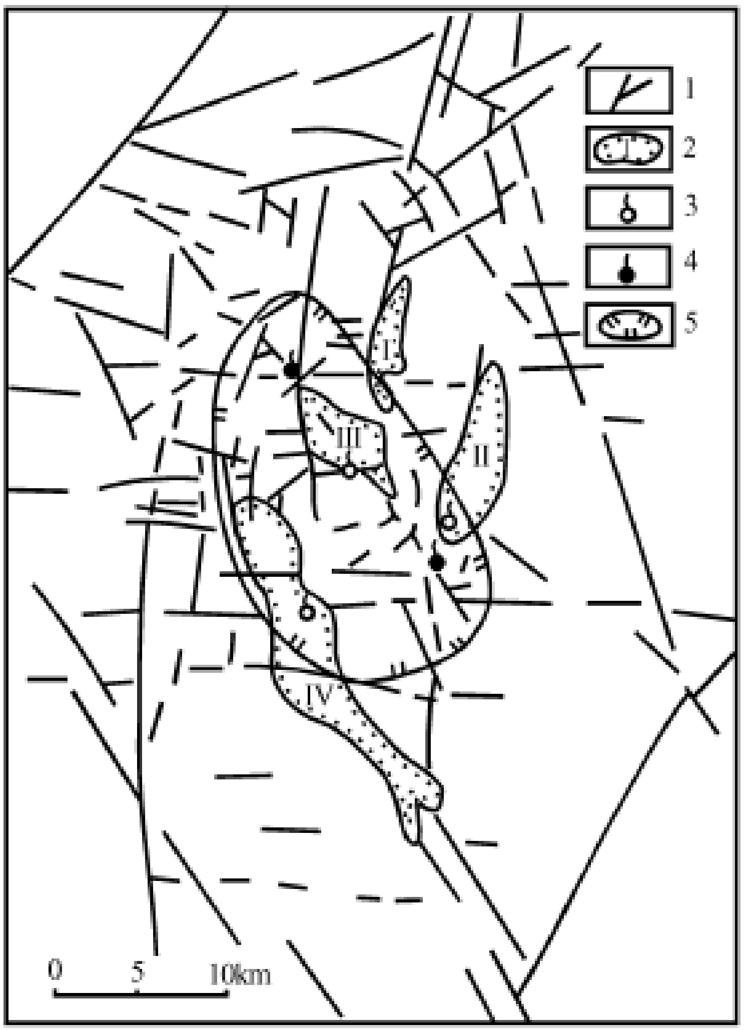


图 5-2 临沧地热异常分布

1—断裂；2—断陷盆地及编号（Ⅰ勐旺盆地；Ⅱ临沧盆地；Ⅲ帮卖盆地；Ⅳ勐托盆地）3—（<30℃）温泉；4—（>30℃）温泉；5—地热异常区

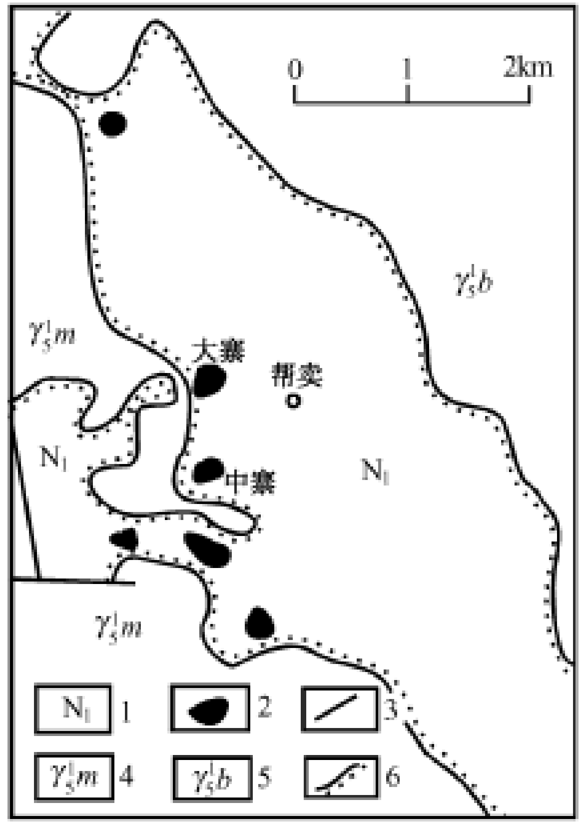


图 5-3 帮卖盆地地质简图

1—上第三系地层；2—富锗煤矿段；3—断层；4—二云母花岗岩；5—黑云母花岗岩；6—不整合面

表 5-4 花岗岩的岩石化学成分（w_B/ %）

岩性	样品	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	总计
黑云母花岗岩	3	75.37	0.09	13.27	1.76	1.90	0.03	0.24	0.19	0.43	5.20		0.29	98.83
二云母花岗岩	1	74.45	0.07	13.68	1.60	2.57	0.02	0.16	0.19	1.91	4.74	0.04	0.41	99.94
白云母花岗岩	2	75.24	0.05	13.14	1.55	2.32	0.02	0.26	0.21	1.52	4.21	0.02	0.21	99.03

（据胡瑞忠等，1996）

N_1b^6)，其中所含煤层的煤岩类型基本相似，主要由褐煤组成。三个含煤段中，靠近盆地基底的第一含煤段（N_1b^2)，为煤、碎屑岩与硅质岩（燧石层）和薄层灰岩互层；其上部的两个含煤段（N_1b^4和 N_1b^6）均为煤与碎屑岩互层，其中缺少硅质岩和灰岩。

在陆相盆地中，控制沉积层序发育的最关键因素是构造沉降。陆相盆地内层序的形成和结束与不同时期的构造幕有关（李增学等，2000)。以粗碎屑岩的出现为标志，帮卖盆地的沉积历史可以划分出三个沉积旋回：第一沉积旋回由 N_1b^1～N_1b^2组成，第二沉积旋回由 N_1b^3～N_1b^4构成，第三沉积旋回由 N_1b^6～N_1b^8组成。它们分别对应帮卖盆地形成过程中的扩张期、成盆期和收缩期。从各岩性段的地层产状、岩性变化和沉积厚度推断，盆地西缘基底的NNW和近EW向同沉积断裂（图 5-5）活动最强的时期为 N_1b^1和 N_1b^2（帮卖盆地扩张期)，其后的活动逐渐减弱。



图 5-4　帮卖盆地地层柱状图

（据云南省核工业 209 队资料简化）

目前，大寨锗矿床的探明储量约 860 吨，中寨锗矿床探明储量约 760 吨。勘探资料表明，临沧锗矿床中的锗无论在纵向还是横向上都非均匀分布。具有工业意义的锗基本上都集中在靠近盆地基底第一含煤段（N_1b^2）的煤层中。

大寨锗矿床的第一含煤段（N_1b^2）浅部以褐煤为主，深部煤层分散呈帚状，与砂岩呈“手指状”交叉接触。上部的两个含煤段（N_1b^{4+5} 和 N_1b^6）中未见锗矿化。中寨矿床中第一含煤段（N_1b^2）的煤层与硅质岩和薄层灰岩呈互层产出，其上部缺少硅质岩和薄层灰岩的两个含煤段（N_1b^4 和 N_1b^6）中未见锗矿化（图 5-6、5-7）。例如，N_1b^4 含煤段煤中含锗（0.54～0.78）$\times10^{-6}$，平均 0.64$\times10^{-6}$；中寨 N_1b^2 含煤段煤中平均含锗 245$\times10^{-6}$，最高可达 2520$\times10^{-6}$；大寨 N_1b^2 含煤段的煤中平均含锗 874$\times10^{-6}$，最高可达 1860$\times10^{-6}$（表 5-5）。

勘探资料表明，矿化煤层中锗含量的等值线图显示，富锗煤矿段在平面上表现出沿北

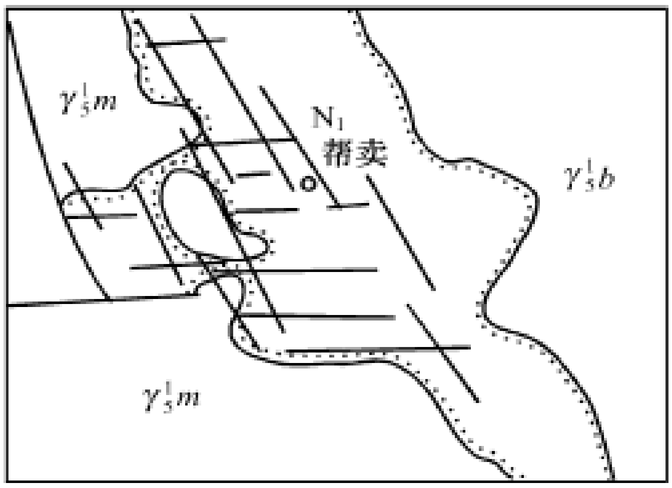


图 5-5　帮卖盆地基底构造卫片解译图

(据韩延荣等，1994)

北西和近东西向呈串珠状分布的趋势(图 5-3)。这种分布特征与基底北北西和近东西向同生断裂的展布格局相一致（图 5-5)。大寨富锗煤层最大沉积厚度、锗富集中心与基底同沉积断裂的展布范围相吻合（图 5-6)。

在 N_1b^2 的煤层中，锗矿体呈层状，与地层产状一致，一般煤层即是锗矿层。大寨主矿体走向长约 472m，倾向北东，倾斜长约 400～800m，倾角浅部 25°，中部为 60°～75°。矿体平均厚 4m，最大厚 14.25m。中寨锗矿体

表 5-5　不同含煤段煤中锗的含量

	样品数	变化范围/ 10^{-6}	平均值/ 10^{-6}	资料来源
中寨 N_1b^4无矿煤	6	0.54～0.78	0.64	本书
中寨 N_1b^2含矿煤	28	25～2520	803	
大寨 N_1b^2含矿煤	25	78～1860	874	

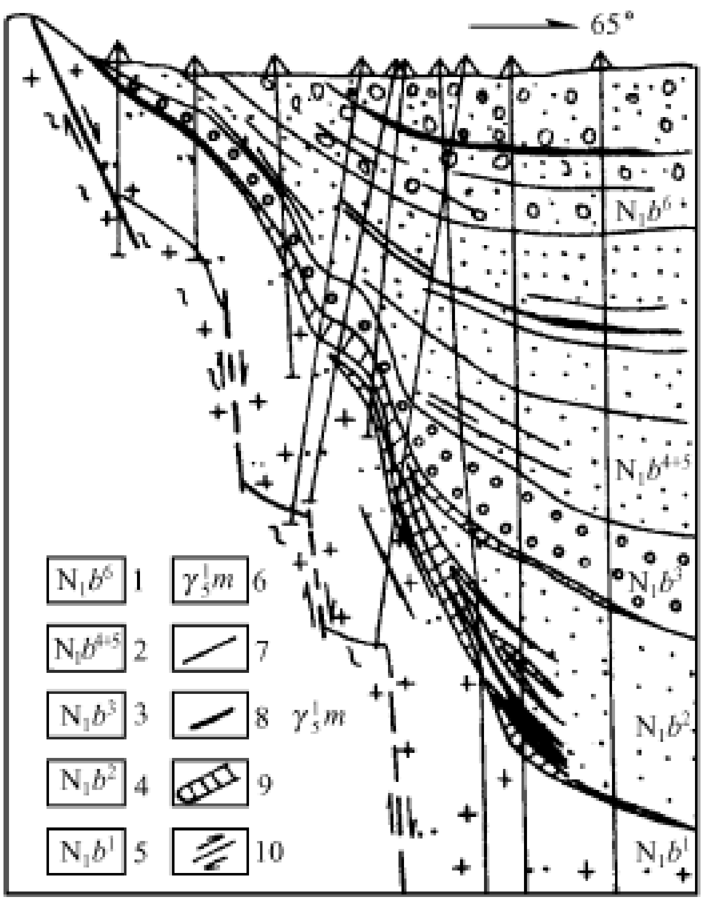


图 5-6　大寨锗矿床勘探剖面图

(据云南核工业 209 队资料)

1—砾岩、砂岩；2—粉砂岩；3—砾岩夹粗砂岩；4—砂岩夹煤层；5—花岗碎屑岩；6—二云母花岗岩；7—地质界线；8—无矿煤；9—锗矿体；10—实测断层

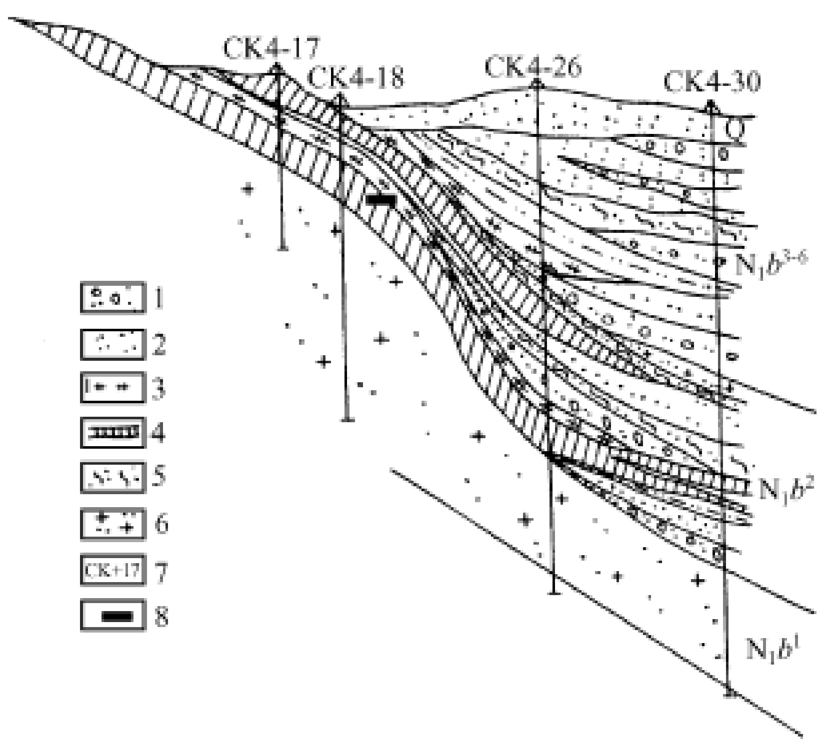


图 5-7　中寨锗矿床勘探剖面图

(据云南核工业 209 队资料)

1—砾岩；2—粉砂岩；3—硅质岩；4—煤层；5—泥岩；6—花岗碎屑岩；7—钻孔编号；8—取样位置

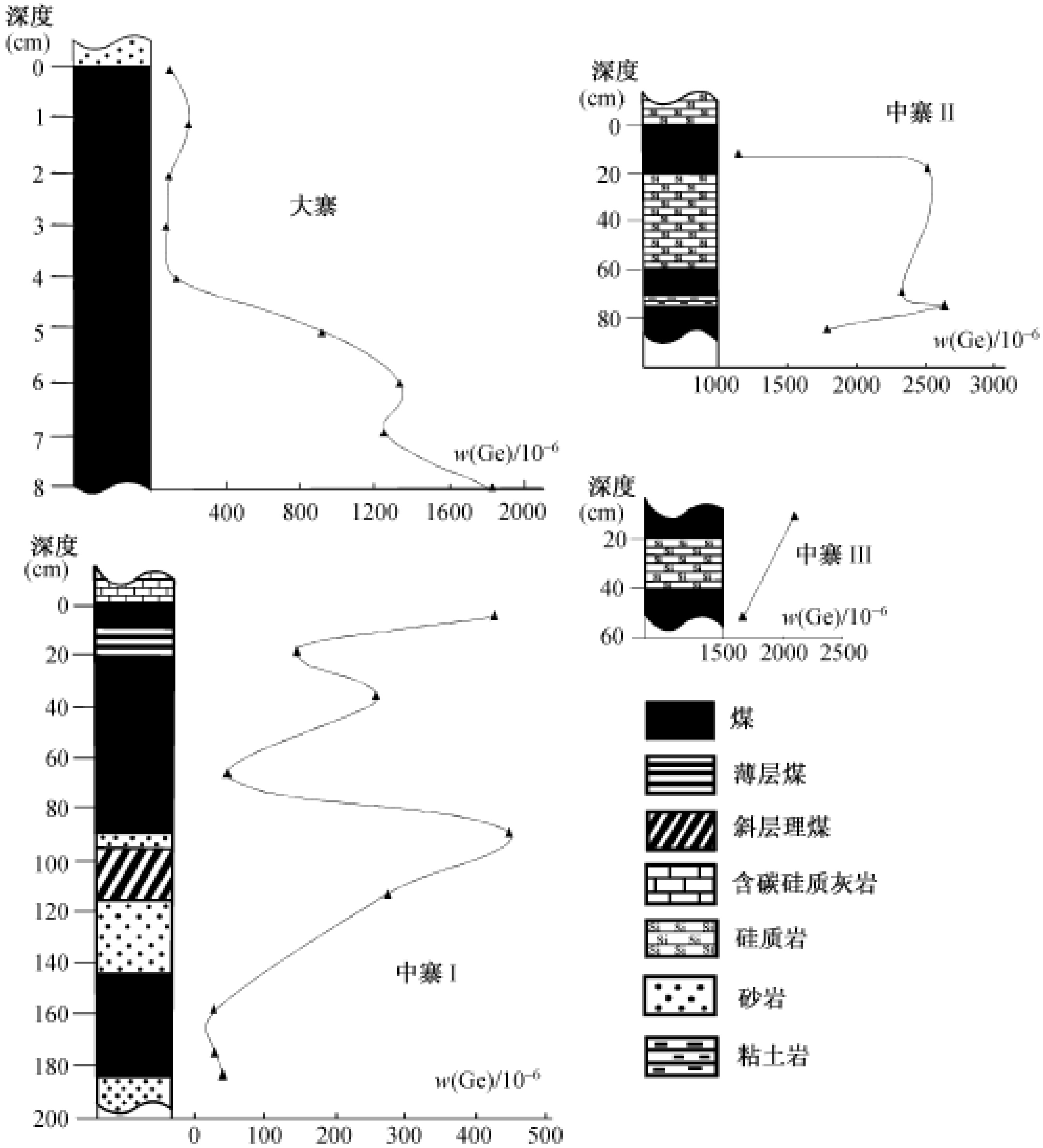


图 5-8　临沧锗矿床主矿体煤中锗含量随深度变化曲线

厚度变化较大，岩相变化频繁，常含硅质岩、砂岩和粘土岩等夹层。根据主矿体顶、底板的变化情况，选取四个典型实测剖面进行对比（图 5-8）。

大寨剖面煤层顶板为砂岩，煤层厚约 10m，以半亮煤、半暗煤为主，不含夹矸；锗含量变化范围为 78.7×10^{-6}～1860×10^{-6}，锗明显在煤层底部富集。中寨Ⅰ剖面煤层以含碳硅质灰岩为顶板，含砂岩夹层，局部地方出现薄层煤（夹层为砂岩、粘土岩）和具斜层理的薄层煤；煤层含锗（31.7～447）$\times10^{-6}$，锗在煤层顶部明显富集。随着硅质岩和含碳硅质灰岩的出现，煤中锗含量明显升高。中寨Ⅱ剖面煤层以层状硅质岩为顶板，中部具硅质岩和粘土岩夹层，锗含量为（1150～2520）$\times10^{-6}$。中寨剖面Ⅲ中硅质岩附近两件煤样的含锗量分别为 1680×10^{-6}和 2100×10^{-6}。

表 5-6 列出了临沧锗矿 N_1b^2主矿体不同标高段煤中锗含量，可以看出，大寨矿床中，锗倾向于在主矿体深部富集，其富集区正对应着基底同沉积断裂分布区域（图 5-6）。中寨矿床中，锗明显富集在矿体的上部，正是硅质岩大量出现的区域。

表 5-6　临沧锗矿 N_1^2b 主矿层不同标高煤中锗含量($w_B/10^{-6}$)

	标高/m	样品数	变化范围	平均	资料来源
大寨	1560	5	109～1350	620	本书
	1543	5	121～1550	948	
	1525	14	78～1860	938	
中寨	1680	5	44～1220	401	本书
	1600	12	25～2100	650	
	1540	10	28～2520	1268	

综上所述，临沧锗矿床区域地质和矿床地质特征可以概括为以下几点：①临沧锗矿区构造活动强烈，断裂和环形构造非常发育，为地热异常区。②具有工业意义的锗基本上都集中在靠近盆地基底第一含煤段（N_1b^2）的煤层中。大寨矿床 N_1b^2 煤中锗主要在煤层底部及深部煤层富集，中寨矿床 N_1b^2 煤中锗主要在煤层顶部及浅部煤层富集。③硅质岩和含碳硅质灰岩与锗矿化的关系明显，随着硅质岩和含碳硅质灰岩的出现，煤中锗含量明显升高。④与其他地区煤中锗的分布特征相比较，临沧锗矿 N_1b^2 煤中锗的分布特征表现出类似的“接触富集规律”，但不同之处在于其所表现出的另一个显著的特点，即富锗煤矿段与同沉积断裂、硅质岩在空间上高度耦合。

三、不同含煤段褐煤的地质地球化学特征

在近似相同的陆源输入背景下，为什么锗主要富集在第一含煤段（N_1b^2）的褐煤中？这是否意味着不同含煤段的形成环境或成煤过程存在差异？煤在锗矿化过程中，可能在结构、构造、化学成分以及无机矿物等方面留下许多证据（卢家烂等，2000）。我们以大寨、中寨第一含煤段（N_1b^2）的含矿褐煤和中寨第二含煤段（N_1b^4）的无矿褐煤为研究对象，对比其地质地球化学特征，揭示与锗成矿有关的成因信息。

高锗煤（$w_{Ge}>90\mu g/g$）的宏观煤岩类型以半亮煤、半暗煤为主，灰黑色，具线理状、条带状、均匀块状构造；显微组分以团块状腐殖体为主，含少量半腐殖体，二者含量为60%～80%，以半丝质体为主的半丝炭组的含量为2%～10%，稳定组含量为2%～3%，常见角质体、树脂体、小孢子体、藻类体和菌类体等；无机成分中粘土含量一般为2%～10%，并含少量黄铁矿等。低锗煤（$w_{Ge}<90\mu g/g$）以半暗煤为主，具条带状构造；腐殖体含量小于70%，一般为40%～65%，腐殖体类型包括均匀凝胶体、鞣质体、木质结构体等，腐殖体呈条带状与无机矿物相间排列，并可见植物嫩芽组织，无机矿物较多（庄汉平，1996）。无矿煤呈黑色，条带状构造为主，夹亮煤、无机矿物条带。

扣除非晶质（有机质）组分后，临沧锗矿床褐煤的无机矿物组成及其相对的百分含量列入表5-7。可以看出，中寨含矿煤的无机矿物组成以石英为主，而无矿煤及大寨含矿煤的无机矿物组成以黄铁矿为主。

含矿煤的无机矿物组成表现出共同的特点：无机矿物的成熟度自底部向顶部逐渐降低(表5-7)。这意味着，在 N_1b^2 煤层形成过程中，由于基底的快速隆起，盆地充填速度较快，使成熟度较低的长石类矿物进入沉积盆地。同时，主矿层顶部出现石膏、重晶石等硫酸盐类矿物，说明煤层沉积环境向盐度增高的方向演化。

表 5-7　临沧锗矿床褐煤的 X 衍射分析结果

	样号	取样位置	无机矿物组合 (%)
无矿煤	ZZ-72		黄铁矿 (78.05) + 石英 (14.52) + 高岭石 (4.65) + 蒙脱石 (2.77) + ?
	ZZ-68		黄铁矿 (83.7) + 石英 (15) + 石膏 (1.31) + 方解石? + ?
	ZZ-64		黄铁矿 (69.78) + 石英 (13.78) + 绿泥石 (7.68) + 高岭石 (6.06) + 方解石 (2.69)?
中寨矿煤	ZZ-6	顶部	石英 (79.33) + 方解石 (20.67) + ?
	ZZ-21	顶部	石英 (41.45) + 透长石 (27.73)? + 伊利石 (30.82)?
	ZZ-10	中部	石英 (74.04) + 高岭石 (25.96)
	ZZ-52	中部	石英 (59.87) + 高岭石 (40.13) + ?
	ZZ-17	底部	石英 (81.8) + 高岭石 (18.2) + ?
大寨矿煤	DZ-26	顶部	黄铁矿 (59.45) + 高岭石 (13.22) + 伊利石 (10.57) + 钾长石 (7.05) + 石英 (5.88) + 三水铝石 (2.64) + 石膏 (1.18) + ?
	DZ-28	顶部	黄铁矿 (42.55) + 石英 (23.21) + 高岭石 (12.84) + 斜长石 (8.2) + 石膏 (4.75) + 重晶石 (3.68)
	DZ-9	中部	黄铁矿 + 石英 + 高岭石 + (少量)?
	DZ-19	底部	石英 + 高岭石?

注：中国科学院地球化学研究所龚国洪分析。

利用德国产的 Vario EL 元素分析仪测定临沧锗矿床中 9 件含矿煤和 3 件无矿煤的 C、H、O、N、S 的含量（重复测量两次，取平均值），此外，用经典化学分析方法测定这些样品中的 M（水分）和 A（灰分）含量。分析结果（表 5-8）表明，含矿煤与无矿煤的主量元素组成基本相似；含矿煤的锗含量与灰分无明显的相关关系。说明成煤植物或陆源碎屑与煤中锗矿化无关。

表 5-8　临沧锗矿床褐煤的元素分析结果 (w_B/%)

煤岩类型	样号	Ge/10^{-6}	N	C	S	H	O	M	A	Σ
大寨含矿煤	DZ-4	78.6	1.53	64.66	0.63	3.95	11.27	10.08	5.90	98.02
	DZ-5	132	1.56	63.74	0.64	4.00	10.71	9.79	7.25	97.69
	DZ-9	1860	1.40	62.94	1.87	3.94	10.86	9.44	6.94	97.39
中寨含矿煤	ZZ-6	427	1.96	60.92	0.45	3.83	11.68	9.39	12.27	100.50
	ZZ-9	49.4	1.73	60.77	0.47	3.84	10.42	9.17	13.22	99.62
	ZZ-12	271	1.72	67.04	0.47	3.91	12.26	9.92	4.39	99.71
	ZZ-22	2100	1.19	65.75	0.60	3.95	10.93	10.53	6.77	99.72
	ZZ-46	1150	1.38	66.84	0.57	4.16	11.28	9.26	4.77	98.26
	ZZ-48	2510	0.91	63.82	0.51	4.15	10.08	7.94	10.05	97.46
中寨无矿煤	ZZ-64	0.69	1.14	53.82	6.42	3.88	15.69	8.30	11.34	100.59
	ZZ-66	0.55	1.40	65.81	0.60	4.22	12.50	9.65	3.46	97.64
	ZZ-68	0.78	1.17	53.52	5.42	3.72	15.84	9.11	10.53	99.31

注：中国科学院山西煤化所刘力分析，H、O 数据已经水分校正。

采用 ICP-MS 方法分析了大、中寨含矿煤和无矿煤样品中 31 种微量元素的含量，利用国际标样和内插平行样监控分析结果，重复测量误差 <10%。微量元素的分析结果表明（表 5-9、表 5-10），无矿煤和含矿煤的微量元素组成既有共性，又有差异。

含矿煤中明显富集的元素（按照富集系数大小排列）有 Ge、Sb、W、U、As、Tl 和 Cs。无矿煤以 As、Sb 和 Tl 的富集为特征，明显贫 Ge。相对于帮卖盆地基底二云母花岗岩的微量元素组成（表 5-10），除 Co、Ga、Ge 等微量元素变化较大外，临沧锗矿区含矿煤、

表 5-9　临沧锗矿褐煤的微量元素组成（$w_B/10^{-6}$）

元素	地壳克拉克值	大寨含矿煤（24 件）		中寨含矿煤（27 件）		无矿煤（5 件）	
		变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值
Li	13	0.65～18.2	6.46	1.17～19.2	8.05	0.36～2.25	0.91
Sc	30	0.006～7.10	2.33	0.003～5.15	1.28	0.06～1.14	0.65
V	230	4.55～26.3	9.29	2.94～24.1	12.04	5.66～13.3	10.72
Cr	185	5.22～128	21.47	3.82～57.2	15.15	10.2～13.8	12.26
Co	29	3.84～57.2	20.18	5.98～25.2	16.14	23.7～220	92.35
Ni	105	3.38～194	19.13	1.95～26.6	11.05	6.83～27.5	17.74
Cu	75	7.99～44.3	14.79	6.59～24.6	12.73	6.37～11.7	9.61
Zn	80	7.43～244	48.31	9.71～134	35.10	3.61～26.9	15.82
Ga	18	1.07～16.3	4.26	1.73～11.4	4.97	0.78～1.70	1.20
Ge	1.6	78.7～1860	847.37	25.5～2520	833.14	0.54～0.78	0.64
As	1	3.55～410	78.84	1.04～54.5	21.56	6.57～618	263.82
Rb	32	7.03～67.3	29.78	6.03～74.9	27.88	3.70～15.4	7.93
Sr	260	20.0～44.0	31.87	10.1～45.6	17.59	27.4～35.1	30.25
Y	20	1.48～68.9	13.95	1.45～30.4	7.21	7.13～12.4	9.84
Zr	100	3.48～42.5	11.99	4.08～66.6	19.23	3.70～7.54	6.14
Nb	11	0.53～124	21.37	1.02～315	69.35	0.40～0.78	0.67
Mo	1	3.18～9.77	6.25	0.93～15.1	4.76	2.70～7.57	4.88
Cd	0.098	0.18～2.15	0.54	0.06～2.64	0.48	0.07～0.12	0.10
In	0.05	0.003～0.089	0.02	0.002～0.038	0.02	0.003～0.007	0.01
Sn	2.5	0.78～10.5	4.49	0.86～11.5	3.99	0.78～1.58	1.26
Sb	0.2	0.81～347	25.56	2.19～247	39.19	1.74～2.40	2.08
Cs	1	9.71～75.1	26.85	3.73～48.0	18.96	1.51～6.21	3.10
Ba	250	55.4～121	74.99	36.9～749	96.53	119～170	143.82
Hf	3	1.46～3.46	2.56	0.50～4.70	1.25	0.23～0.49	0.32
Ta	1.0	0.29～2.33	0.51	0.08～0.85	0.28	0.03～0.07	0.05
W	1.0	327～975	567.56	109～363	209.75	11.9～79.5	41.94
Tl	0.36	0.43～16.2	2.84	0.06～4.34	0.58	0.02～2.60	1.28
Pb	8	2.67～25.6	12.07	2.14～47.0	10.49	2.38～5.66	3.74
Bi	0.06	0.12～4.89	1.54	0.06～4.40	0.91	0.05～0.14	0.08
Th	3.5	0.72～12.0	4.20	0.47～12.4	4.11	2.10～3.64	2.82
U	0.91	1.70～122	37.11	1.05～640	72.84	0.82～3.56	2.18

注：由中国科学院地球化学研究所 ICP-MS 实验室漆亮分析。

无矿煤及花岗碎屑岩微量元素的总体变化特征与基底二云母花岗岩类似（图 5-9），它们继承了二云母花岗岩相对富集 As、Sb、W、Tl、Cs 和 U 等元素的特点，说明含矿煤、无矿煤及花岗碎屑岩中的大多数微量元素主要来自基底的二云母花岗岩。

与无矿煤相比，含矿煤相对亏损 Co、As，明显富集 Ge、Nb，其余微量元素（如 Li、Sb、W、Bi 和 U 等）也均有不同程度富集（表 5-10、图 5-10）。但除 Co、As、Ge 和 Nb 外，含矿煤微量元素与无矿煤标准化的分配曲线近似于一条直线（图 5-10），说明含矿煤在与无矿煤类似的物源基础上，叠加了包括锗在内的其他来源的微量元素。

表 5-10　临沧锗矿床不同类型岩石微量元素富集系数

元素	大寨含矿煤（24 件）	中寨含矿煤（27 件）	中寨无矿煤（5 件）	花岗碎屑岩（1 件）		临沧无矿煤（33 件）		二云母花岗岩（3 件）	
	F	F	F	平均	F	平均	F	平均	F
Li	0.50	0.62	0.07	17.40	1.34	30.47	2.34	33.21	2.56
Sc	0.08	0.04	0.02	4.06	0.14				
V	0.04	0.05	0.05	8.72	0.04	24.50	0.11	11.33	0.05
Cr	0.12	0.08	0.07	18.84	0.10	16.80	0.09	75.66	0.41
Co	0.70	0.56	3.19	0.86	0.03	5.70	0.18	11.13	0.38
Ni	0.18	0.11	0.17	9.99	0.10	8.60	0.08	11.60	0.11
Cu	0.20	0.17	0.13	7.09	0.09	23.50	0.31	12.07	0.16
Zn	0.60	0.44	0.20	28.41	0.36	32.80	0.41	43.50	0.54
Ga	0.24	0.28	0.07	19.83	1.10	10.20	0.57	22.50	1.25
Ge	546.48	520.71	0.40	2.52	1.58	1.99	1.24	3.40	2.13
As	76.84	21.56	263.82	6.99	6.99	37.90	37.90	17.90	17.90
Rb	0.93	0.87	0.25	511.01	15.97				
Sr	0.12	0.07	0.12	42.35	0.16	50.20	0.19	10.63	0.04
Y	0.70	0.36	0.49	33.66	1.68	17.30	0.87	21.74	1.09
Zr	0.12	0.45	0.06	44.13	0.44	28.50	0.29	42.36	0.42
Nb	1.94	6.30	0.06	22.98	2.09	10.60	0.96	21.43	1.95
Mo	6.25	4.76	4.88	0.67	0.67	36.80	36.80	4.97	4.97
Cd	5.46	4.93	0.97	0.87	8.86	0.35	3.57	0.45	4.59
In	0.40	0.32	0.10	0.13	2.52	0.12	2.40	0.05	1.02
Sn	1.80	1.60	0.50	28.36	11.35	5.53	2.21	21.86	8.74
Sb	127.78	195.94	10.42	3.47	17.35	18.50	92.50	26.84	134.20
Cs	26.85	18.96	3.10	30.25	30.25				
Ba	0.46	0.39	0.58	128.03	0.51	95.00	0.38	52.00	0.21
Hf	0.85	0.42	0.11	2.86	0.99				
Ta	0.51	0.28	0.05	7.97	7.97				
W	567.56	209.75	41.94	7.85	7.85	165.90	165.90	11.90	11.90
Tl	7.89	1.60	3.56	3.42	9.49	0.55	1.53	2.93	8.14
Pb	1.51	1.31	0.47	83.61	10.45	30.40	3.80	56.93	7.12
Bi	25.67	15.17	1.31	1.27	21.13	2.32	38.67	4.56	76.00
Th	1.20	1.17	0.80	21.67	6.19				
U	40.78	80.04	2.40	12.86	14.13				

注：临沧无矿煤、二云母花岗岩原始分析数据引自张琳等（1996）；花岗碎屑岩样品取自 $N_1 b^1$；其余来自本文；F（富集系数）= 元素平均值/地壳克拉克值（Taylor，1985）。

临沧锗矿 51 件含矿煤中微量元素相关分析表明，含矿煤中 Ge 和 Nb 的含量具有很好的相关性（相关系数分别为中寨 0.90、大寨 0.93）（图 5-11）。在几个实测的典型剖面中两者也具有很好的相关性。因此，Nb 可作为 Ge 矿化的指示元素。

煤中稀土元素的研究表明，稀土元素既可揭示成煤物质来源，对成煤环境也具有指相意义。采用 ICP-MS 分析煤样中的稀土元素，内插平行样监控分析结果。分析结果（表 5-

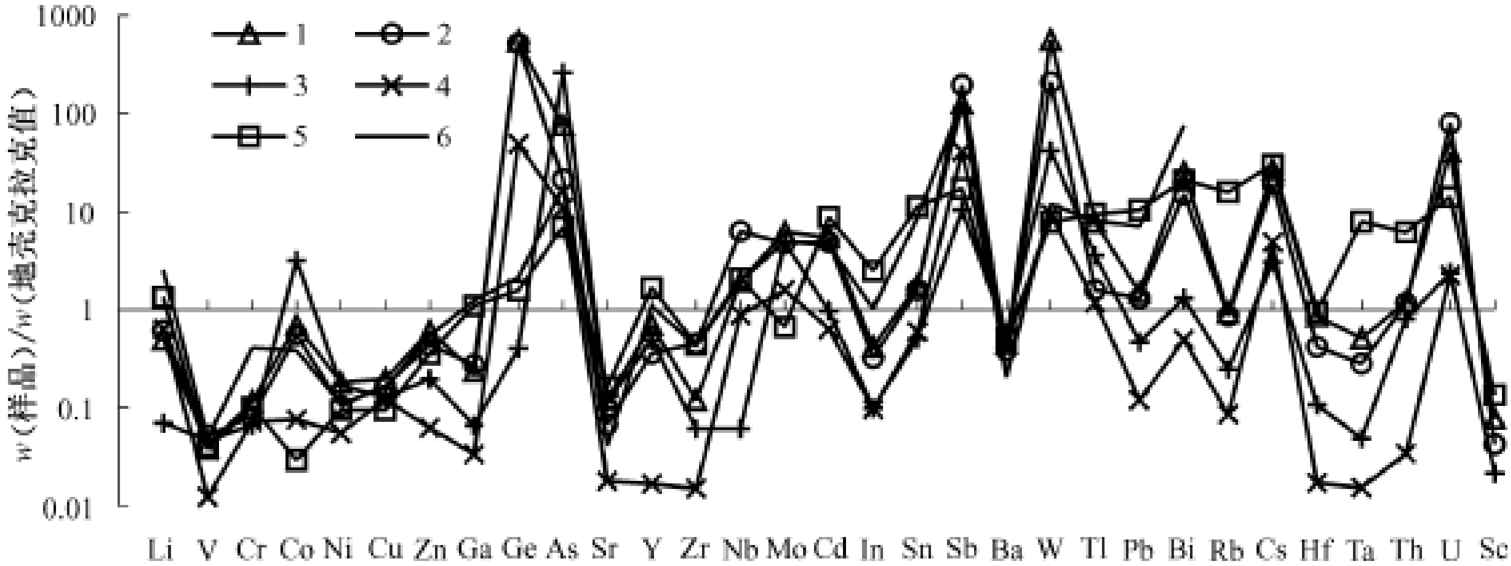


图 5-9　临沧锗矿区不同类型岩石的微量元素组成对比

1—大寨含矿煤；2—中寨含矿煤；3—中寨无矿煤；4—硅质岩；5—花岗碎屑岩；6—二云母花岗岩

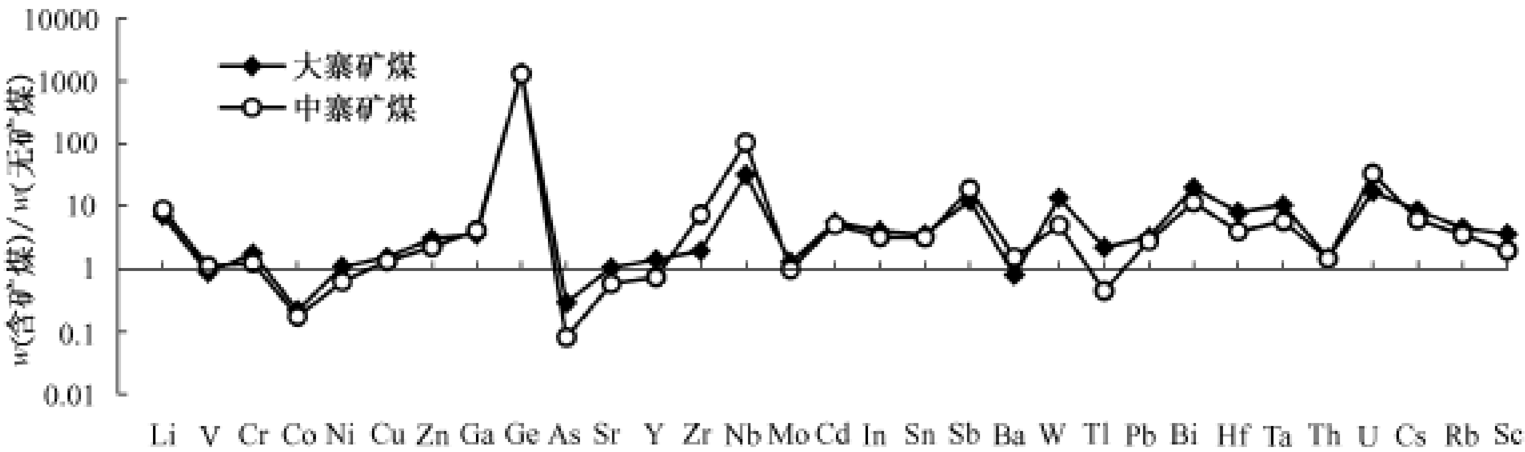


图 5-10　临沧锗矿床含矿煤相对于中寨无矿煤的微量元素组成

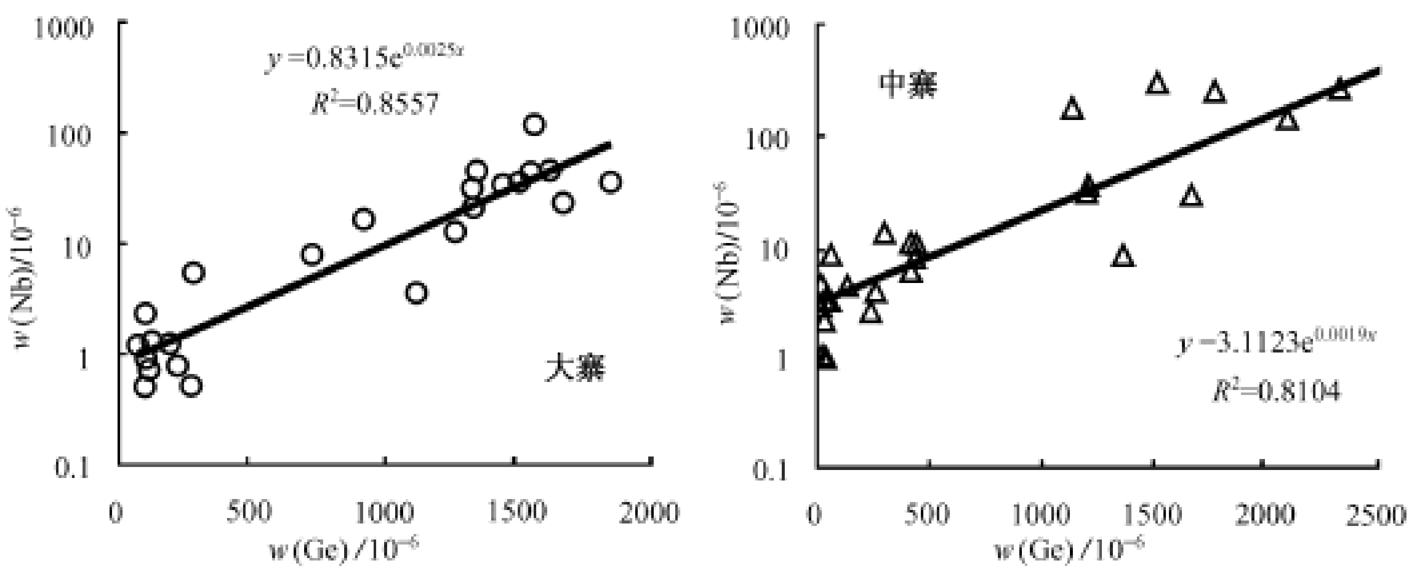


图 5-11　临沧锗矿含矿煤中 Ge 和 Nb 相关图解

11、5-12) 表明，中寨 27 件褐煤样的 Ge 含量为 $(25.5\sim2520)\times10^{-6}$，LREE 为 $(3.464\sim67.52)\times10^{-6}$，HREE 为$(0.872\sim9.164)\times10^{-6}$，∑REE 为 $(4.357\sim76.69)\times10^{-6}$；大寨 21 件褐煤样的 Ge 含量为 $(78.7\sim1860)\times10^{-6}$，LREE 为 $(5.360\sim39.46)\times10^{-6}$，HREE 为$(0.766\sim17.21)\times10^{-6}$，∑REE为$(6.126\sim48.50)\times10^{-6}$；中寨5件无矿褐煤样的Ge含量

表 5-11 中寨锗矿无矿煤、含矿煤稀土元素含量(w_B/ 10^{-6})

类别	样号	Ge	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE	L/H	δEu	δCe	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$
含矿煤	ZZ-15	25.5	5.238	11.176	1.128	3.333	0.939	0.161	0.824	0.156	0.948	0.203	0.648	0.096	0.575	0.080	25.505	21.975	3.530	6.225	0.565	1.025	5.894	3.199	1.213
	ZZ-44	28.4	6.456	15.484	1.530	5.088	1.539	0.063	1.252	0.212	1.159	0.218	0.616	0.088	0.565	0.087	34.357	30.160	4.197	7.186	0.140	1.098	7.394	2.406	1.875
	ZZ-16	31.7	2.045	5.232	0.446	0.825	0.447	0.065	0.416	0.073	0.410	0.096	0.255	0.042	0.248	0.042	10.642	9.060	1.582	5.727	0.465	1.221	5.336	2.624	1.419
	ZZ-17	42.1	4.750	11.819	1.116	3.489	1.007	0.153	0.996	0.173	1.109	0.213	0.611	0.092	0.624	0.092	26.244	22.334	3.910	5.712	0.471	1.144	4.926	2.705	1.351
	ZZ-32	44.3	4.144	11.503	1.248	3.963	1.635	0.148	1.233	0.236	1.353	0.252	0.755	0.112	0.800	0.108	27.490	22.641	4.849	4.669	0.322	1.127	3.352	1.454	1.304
	ZZ-9	49.4	1.566	3.294	0.310	0.222	0.273	0.034	0.232	0.042	0.273	0.050	0.176	0.022	0.178	0.024	6.696	5.699	0.997	5.716	0.417	1.054	5.693	3.290	1.103
	ZZ-31	66.5	11.395	36.197	3.493	12.354	3.761	0.323	2.796	0.492	2.583	0.442	1.196	0.198	1.292	0.165	76.687	67.523	9.164	7.368	0.307	1.279	5.707	1.738	1.831
	ZZ-43	72.2	4.353	12.222	1.065	3.437	1.053	0.139	0.977	0.166	0.976	0.166	0.469	0.069	0.520	0.070	25.682	22.269	3.413	6.525	0.423	1.265	5.417	2.371	1.590
	ZZ-7	145	1.709	3.555	0.345	0.408	0.292	0.039	0.331	0.058	0.340	0.066	0.222	0.031	0.226	0.034	7.656	6.348	1.308	4.853	0.387	1.032	4.893	3.357	1.239
	ZZ-33	248	5.871	13.406	1.509	5.011	1.551	0.161	1.217	0.207	1.262	0.246	0.706	0.108	0.728	0.099	32.082	27.509	4.573	6.016	0.361	1.004	5.218	2.171	1.415
	ZZ-12	271	1.575	4.003	0.535	1.541	0.773	0.146	1.130	0.230	1.654	0.350	0.998	0.147	0.974	0.131	14.187	8.573	5.614	1.527	0.482	0.972	1.046	1.169	0.982
	ZZ-83	311	11.451	27.061	3.043	10.732	2.658	0.268	1.865	0.335	1.822	0.335	0.966	0.145	0.901	0.134	61.716	55.213	6.503	8.490	0.371	1.022	8.224	2.471	1.751
	ZZ-6	427	1.242	2.802	0.266	0.034	0.271	0.028	0.243	0.039	0.232	0.045	0.132	0.019	0.143	0.019	5.515	4.643	0.872	5.325	0.337	1.087	5.620	2.629	1.438
	ZZ-34	428	5.470	11.742	1.289	4.266	1.351	0.151	1.037	0.179	1.097	0.207	0.628	0.087	0.604	0.083	28.191	24.269	3.922	6.188	0.393	0.986	5.860	2.322	1.453
	ZZ-10	447	5.206	11.276	1.300	4.887	1.489	0.238	1.692	0.301	1.829	0.352	0.957	0.126	0.806	0.109	30.568	24.396	6.172	3.953	0.462	0.966	4.179	2.005	1.776
	ZZ-42	452	3.912	10.604	1.009	2.921	1.141	0.084	1.022	0.208	1.128	0.201	0.542	0.103	0.694	0.095	23.664	19.671	3.993	4.926	0.240	1.190	3.647	1.966	1.246
	ZZ-46	1150	2.413	7.413	0.661	1.639	0.718	0.054	0.716	0.127	0.813	0.179	0.572	0.090	0.696	0.101	16.192	12.898	3.294	3.916	0.232	1.308	2.243	1.927	0.870
	ZZ-24	1210	4.938	9.894	1.109	3.283	1.098	0.154	1.007	0.175	1.204	0.255	0.757	0.113	0.841	0.120	24.948	20.476	4.472	4.579	0.452	0.942	3.799	2.579	1.013
	ZZ-30	1220	2.029	6.131	0.702	2.012	0.834	0.076	0.677	0.125	0.787	0.156	0.482	0.081	0.669	0.094	14.855	11.784	3.071	3.837	0.312	1.145	1.962	1.395	0.856
	ZZ-25	1370	2.480	5.808	0.699	1.949	0.901	0.137	0.865	0.166	1.066	0.194	0.593	0.091	0.618	0.086	15.653	11.974	3.679	3.255	0.479	0.983	2.597	1.579	1.184
	ZZ-53	1530	3.493	8.099	0.907	2.990	1.363	0.185	2.231	0.579	4.707	1.182	4.109	0.710	5.297	0.834	36.686	17.037	19.649	0.867	0.327	1.014	0.427	1.470	0.356
	ZZ-21	1680	1.156	1.941	0.157		0.190	0.020	0.177	0.026	0.222	0.051	0.162	0.022	0.192	0.034	4.350	3.464	0.886	3.910	0.336	1.016	3.896	3.489	0.780
	ZZ-51	1780	3.155	8.651	0.827	2.370	0.972	0.093	0.988	0.198	1.356	0.307	1.017	0.159	1.153	0.190	21.436	16.068	5.368	2.993	0.293	1.194	1.771	1.862	0.725
	ZZ-22	2100	3.432	7.145	0.822	2.093	0.705	0.082	0.596	0.109	0.660	0.141	0.470	0.075	0.566	0.092	16.988	14.279	2.709	5.271	0.390	0.948	3.924	2.792	0.891
	ZZ-49	2340	4.357	9.301	0.971	2.641	0.932	0.112	0.814	0.190	1.186	0.261	0.846	0.147	1.004	0.150	22.912	18.314	4.598	3.983	0.397	1.008	2.808	2.681	0.686
	ZZ-48	2510	1.795	5.033	0.472	0.905	0.638	0.062	0.586	0.122	0.826	0.201	0.643	0.108	0.764	0.123	12.278	8.905	3.373	2.640	0.313	1.219	1.520	1.614	0.649
	ZZ-52	2520	3.250	8.785	0.814	2.324	0.988	0.073	0.901	0.186	1.202	0.257	0.795	0.125	0.863	0.132	20.695	16.234	4.461	3.639	0.239	1.204	2.437	1.887	0.883
	ZZ-64		7.257	17.393	1.682	6.014	1.610	0.224	1.616	0.246	1.589	0.303	0.947	0.136	0.839	0.116	39.972	34.180	5.792	5.901	0.428	1.110	5.597	2.585	1.630
无矿煤	ZZ-66		6.491	14.518	1.356	4.653	1.136	0.173	1.191	0.189	1.001	0.202	0.603	0.084	0.514	0.075	32.186	28.327	3.859	7.341	0.459	1.091	8.171	3.277	1.961
	ZZ-68		7.661	20.211	1.957	7.515	1.991	0.288	2.056	0.336	1.892	0.395	1.146	0.161	1.056	0.138	46.803	39.623	7.180	5.519	0.439	1.163	4.694	2.207	1.647
	ZZ-70		7.636	16.952	1.704	6.487	1.575	0.243	1.633	0.222	1.331	0.245	0.738	0.095	0.664	0.089	39.614	34.597	5.017	6.896	0.467	1.047	7.441	2.781	2.081
	ZZ-72		7.830	19.030	1.861	7.077	1.864	0.296	1.849	0.292	1.681	0.355	1.078	0.138	0.998	0.134	44.483	37.958	6.525	5.817	0.492	1.111	5.077	2.409	1.568

注:L/H = LREE/HREE;中国科学院地球化学研究所 ICP-MS 实验室漆亮分析。

表 5-12　大寨锗矿含矿煤和基底二云母花岗岩的稀土元素($w_B/10^{-6}$)

样号			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	∑REE	LREE	HREE	L/H	δEu	δCe	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$
含矿煤	DZ-4	78.7	2.041	4.266	0.359	0.555	0.318	0.055	0.313	0.069	0.329	0.064	0.196	0.038	0.236	0.027	8.866	7.594	1.272	5.970	0.538	1.111	5.596	3.681	1.122
含矿煤	DZ-0	107	4.025	8.104	0.718	2.023	0.660	0.119	0.728	0.131	0.760	0.151	0.421	0.058	0.375	0.057	18.330	15.649	2.681	5.837	0.530	1.063	6.945	3.498	1.643
含矿煤	DZ-3	109	8.380	19.185	2.082	7.450	2.111	0.255	1.789	0.315	1.613	0.330	0.929	0.132	0.867	0.114	45.552	39.463	6.089	6.481	0.405	1.024	6.254	2.277	1.746
含矿煤	DZ-30	109	2.829	6.460	0.579	1.703	0.672	0.065	0.538	0.097	0.646	0.129	0.344	0.043	0.316	0.050	14.471	12.308	2.163	5.690	0.333	1.125	5.793	2.414	1.441
含矿煤	DZ-19	122	1.586	3.116	0.269	0.161	0.206	0.022	0.237	0.033	0.185	0.038	0.122	0.019	0.117	0.015	6.126	5.360	0.766	6.997	0.307	1.063	8.771	4.416	1.714
含矿煤	DZ-5	132	3.523	8.335	0.781	2.032	0.768	0.087	0.602	0.104	0.665	0.125	0.338	0.052	0.336	0.043	17.791	15.526	2.265	6.855	0.395	1.120	6.784	2.631	1.516
含矿煤	DZ-2	199	7.833	19.893	2.025	6.925	2.067	0.227	1.535	0.262	1.466	0.279	0.784	0.113	0.726	0.088	44.223	38.970	5.253	7.419	0.393	1.113	6.981	2.173	1.789
含矿煤	DZ-27	228	2.738	5.408	0.540	1.156	0.502	0.102	0.423	0.061	0.418	0.075	0.248	0.043	0.171	0.028	11.913	10.446	1.467	7.121	0.683	0.991	10.361	3.128	2.093
含矿煤	DZ-24	281	4.371	9.195	0.902	2.723	0.881	0.123	0.824	0.157	0.880	0.184	0.572	0.079	0.454	0.063	21.408	18.195	3.213	5.663	0.445	1.032	6.230	2.846	1.536
含矿煤	DZ-26	289	6.131	12.970	1.442	5.090	1.592	0.256	1.768	0.394	2.713	0.666	2.219	0.346	2.453	0.386	38.426	27.481	10.945	2.511	0.471	0.972	1.617	2.209	0.610
含矿煤	DZ-11	733	5.909	14.635	1.393	4.441	1.420	0.121	1.353	0.274	1.912	0.421	1.240	0.215	1.529	0.207	35.070	27.919	7.151	3.904	0.269	1.137	2.501	2.387	0.749
含矿煤	DZ-6	927	3.871	8.534	0.855	2.270	0.946	0.106	0.928	0.213	1.303	0.264	0.816	0.134	0.988	0.140	21.368	16.582	4.786	3.465	0.349	1.046	2.535	2.347	0.795
含矿煤	DZ-32	1120	4.067	10.296	1.053	3.185	1.296	0.143	1.083	0.212	1.391	0.278	0.852	0.114	0.854	0.119	24.943	20.040	4.903	4.087	0.372	1.109	3.081	1.800	1.073
含矿煤	DZ-8	1270	4.338	11.461	1.088	3.173	1.254	0.113	1.441	0.292	1.986	0.416	1.241	0.206	1.667	0.215	28.891	21.427	7.464	2.871	0.259	1.176	1.684	1.984	0.731
含矿煤	DZ-18	1340	7.844	18.311	1.918	5.884	1.848	0.149	2.085	0.416	2.624	0.523	1.670	0.263	1.952	0.281	45.768	35.954	9.814	3.664	0.234	1.052	2.600	2.434	0.904
含矿煤	DZ-7	1340	2.046	4.888	0.498	0.925	0.668	0.080	0.836	0.221	1.616	0.350	1.095	0.198	1.518	0.221	15.160	9.105	6.055	1.504	0.330	1.079	0.872	1.757	0.466
含矿煤	DZ-29	1350	3.729	9.275	0.873	2.153	1.164	0.118	1.837	0.396	2.971	0.569	1.810	0.309	2.419	0.321	27.944	17.312	10.632	1.628	0.249	1.146	0.997	1.837	0.643
含矿煤	DZ-22	1450	23.000	60.807	5.236	19.693	5.993	0.593	8.014	1.671	10.270	1.869	5.011	0.728	4.714	0.626	148.225	115.322	32.903	3.505	0.264	1.235	3.157	2.201	1.438
含矿煤	DZ-13	1510	3.846	9.805	0.994	2.934	1.300	0.087	1.388	0.307	2.157	0.447	1.378	0.234	1.905	0.253	27.035	18.966	8.069	2.350	0.200	1.118	1.306	1.697	0.617
含矿煤	DZ-15	1550	4.206	9.458	0.926	2.579	1.159	0.106	1.394	0.312	2.252	0.471	1.509	0.259	2.078	0.291	27.000	18.434	8.566	2.152	0.257	1.068	1.310	2.081	0.568
含矿煤	DZ-10	1570	5.767	12.186	1.398	4.396	1.722	0.148	2.264	0.583	4.370	0.975	3.279	0.559	4.553	0.631	42.831	25.617	17.214	1.488	0.231	0.957	0.820	1.921	0.421
含矿煤	DZ-12	1630	3.549	7.964	0.761	2.012	0.842	0.083	0.923	0.183	1.357	0.286	0.878	0.178	1.267	0.184	20.467	15.211	5.256	2.894	0.290	1.080	1.812	2.417	0.616
含矿煤	DZ-14	1680	4.659	11.129	1.244	4.183	1.460	0.129	1.882	0.398	2.971	0.596	1.799	0.287	2.230	0.324	33.291	22.804	10.487	2.175	0.240	1.030	1.352	1.830	0.714
含矿煤	DZ-9	1860	3.386	9.351	1.000	3.358	1.484	0.146	1.858	0.443	2.957	0.609	1.941	0.324	2.512	0.318	29.687	18.725	10.962	1.708	0.271	1.133	0.872	1.309	0.626
含矿煤	ZZ-0	2.52	22.233	44.465	5.332	18.613	5.536	0.182	4.75	1.004	6.104	1.191	3.546	0.557	3.997	0.529	118.039	96.361	21.678	4.445	0.109	0.910	3.599	2.303	1.006
花岗岩	R-3		12.700	29.200	3.430	11.800	3.270	0.150	2.380	0.399	2.320	0.324	1.040	0.174	1.500	0.201	68.888	60.550	8.338	7.262	0.166	0.986	2.227	1.343	5.478
花岗岩	R-4		18.000	36.200	5.180	19.400	5.400	0.333	3.900	0.558	3.06	0.521	1.470	0.209	1.340	0.239	95.810	84.513	11.297	7.481	0.224	0.836	1.912	2.463	8.692
花岗岩	R-5		15.600	32.100	4.360	16.000	4.140	0.314	3.290	0.475	2.47	0.418	1.560	0.188	1.820	0.196	82.931	72.514	10.417	6.961	0.262	0.868	2.161	1.530	5.546

注:L/H = LREE/HREE;中国科学院地球化学研究所 ICP-MS 实验室漆亮分析;ZZ-0 为 N_1b^1 的花岗碎屑岩;二云母花岗岩分析数据引自张琳等(1996)。

为（0.535～0.781）$\times 10^{-6}$，LREE 为（28.33～39.62）$\times 10^{-6}$，HREE 为（3.859～7.180）$\times 10^{-6}$，∑REE 为（32.19～46.80）$\times 10^{-6}$。

从表 5-11、表 5-12 可以看出，无论是无矿煤还是含矿煤均表现出明显的负 Eu 异常，而 Ce 异常不明显。无矿煤的稀土元素组成及各稀土元素地球化学参数基本一致。含矿煤的稀土元素组成与煤中锗的含量有关。大、中寨含矿煤的锗含量与 LREE/HREE、$(La/Yb)_N$、$(Gd/Yb)_N$、$(La/Sm)_N$以及 δEu 呈明显负相关（图 5-12、图 5-13），表明在煤中锗矿化的过程中，LREE 和 HREE 发生了分离，Ge 与 HREE 共同富集。还原环境有利于锗成矿。

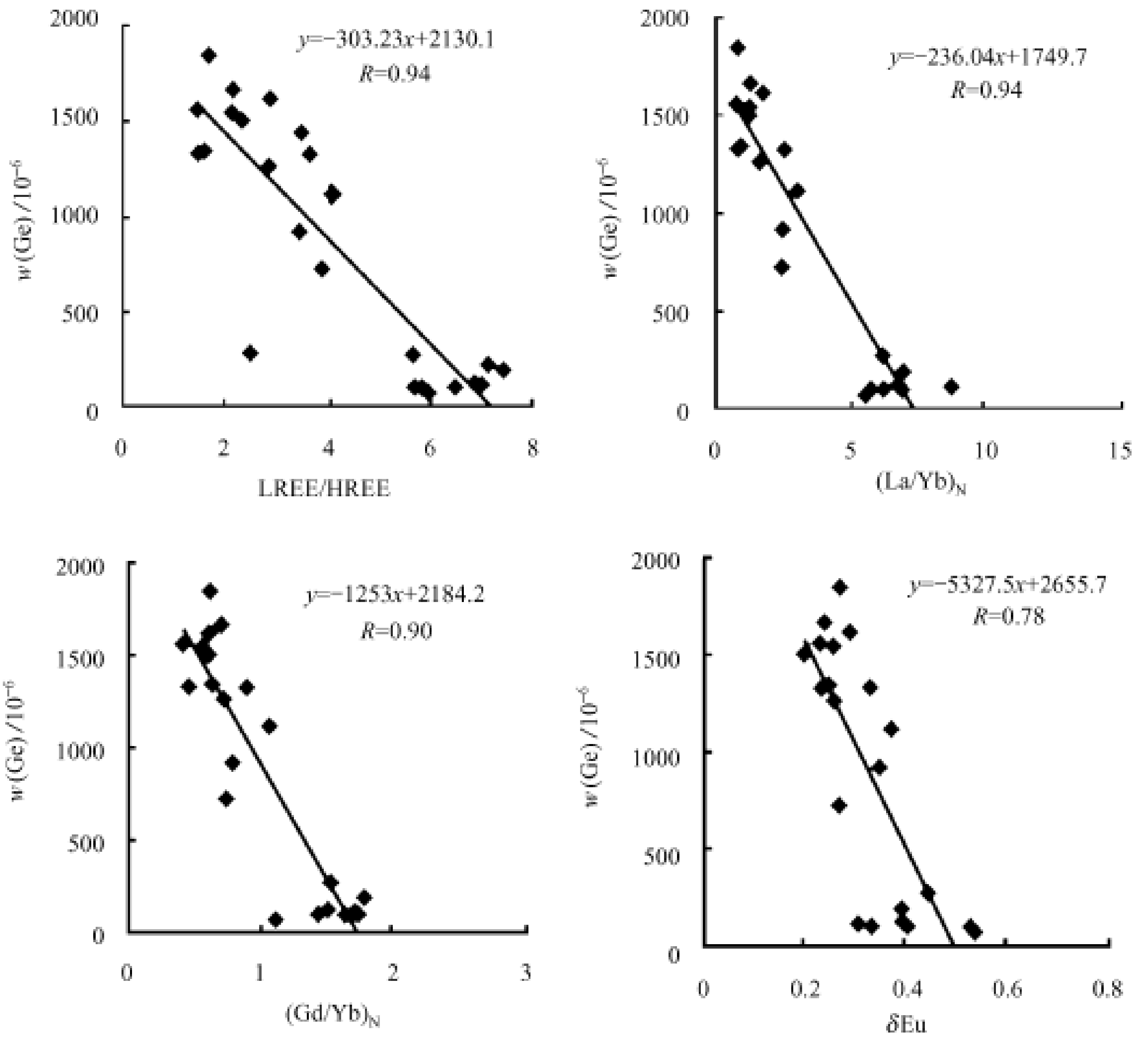


图 5-12　大寨含矿煤锗含量与稀土元素地球化学参数

根据煤中的锗含量对含矿煤分组，分别计算出各品位段含矿煤的稀土元素的平均组成(表 5-13)。从大、中寨褐煤的稀土元素北美页岩标准化分配模式图（图 5-14、5-15 和图 5-16）中可以看出，大、中寨含矿煤的稀土元素分配模式与锗含量密切相关，低锗煤与无矿煤的稀土元素北美页岩标准化分配模式相似，近似一平坦状直线，随着锗含量的增加，富锗煤的稀土元素分配模式发生改变，逐渐变成向左倾斜的直线，相对富集 HREE。

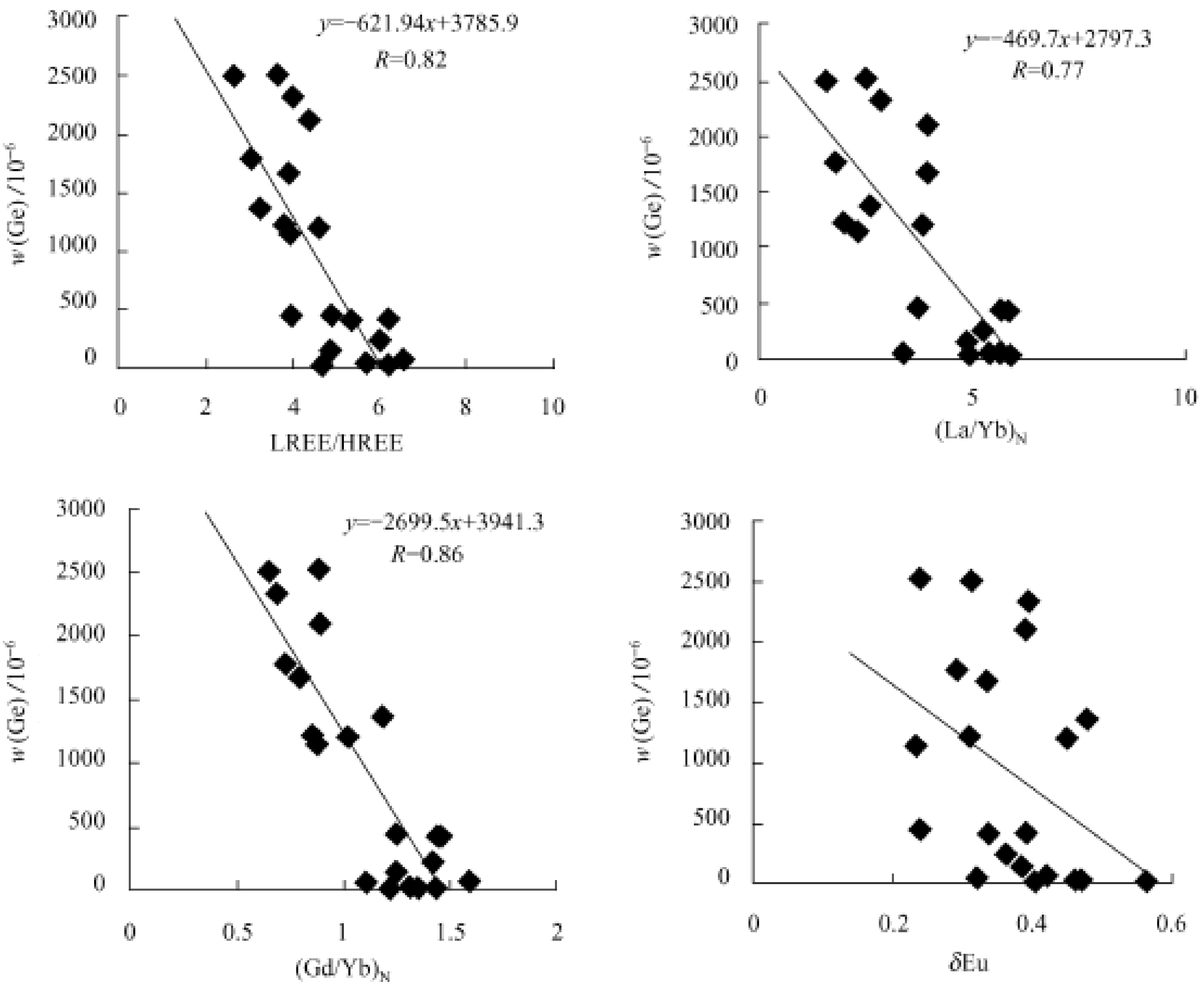


图 5-13 中寨含矿煤锗含量与稀土元素地球化学参数

表 5-13 临沧锗矿无矿煤、含矿煤稀土元素及锗的平均含量(w_B/ 10^{-6})

	样品数	Ge 含量	Ge	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
大寨含矿煤	1	< 100	78.7	2.04	4.27	0.37	0.56	0.32	0.06	0.31	0.07	0.33	0.06	0.20	0.04	0.24	0.03
	5	100～200	130	4.07	9.04	0.89	2.67	0.88	0.11	0.78	0.14	0.77	0.16	0.43	0.06	0.40	0.06
	6	200～1000	492	5.14	11.77	1.19	3.77	1.24	0.16	1.14	0.23	1.45	0.32	0.98	0.16	1.05	0.15
	6	1000～1500	1310	7.50	19.17	1.78	5.84	2.04	0.20	2.55	0.54	3.48	0.67	1.95	0.30	2.19	0.30
	6	> 1500	1630	4.24	9.98	1.05	3.24	1.33	0.12	1.62	0.37	2.68	0.56	1.80	0.31	2.42	0.33
中寨含矿煤	8	< 100	45.0	4.99	13.37	1.29	4.09	1.33	0.14	1.09	0.19	1.10	0.21	0.59	0.09	0.60	0.08
	8	200～1000	341	4.56	10.56	1.16	3.73	1.19	0.14	1.07	0.20	1.17	0.23	0.64	0.10	0.64	0.09
	7	1000～2000	1420	2.81	6.85	0.72	2.37	0.87	0.10	0.95	0.20	1.45	0.33	1.10	0.18	1.35	0.21
	4	> 2000	2370	3.21	7.57	0.77	1.99	0.82	0.08	0.72	0.15	0.97	0.22	0.69	0.11	0.80	0.12
无矿煤	5	< 1	0.64	7.38	17.62	1.71	6.35	1.64	0.25	1.67	0.26	1.50	0.30	0.90	0.12	0.81	0.11
花岗岩	3		3.7	15.40	32.50	4.32	15.70	4.27	0.27	3.19	0.48	2.62	0.44	1.36	0.19	1.55	0.21
碎屑岩	1		2.52	22.23	44.47	5.33	18.61	5.54	0.18	4.75	1.00	6.10	1.19	3.55	0.56	4.00	0.53
陨石				0.34	0.91	0.12	0.64	0.20	0.07	0.26	0.05	0.30	0.08	0.20	0.03	0.22	0.03

注：球粒陨石数据为 Wakita (1971) 的 12 个球粒陨石平均值。

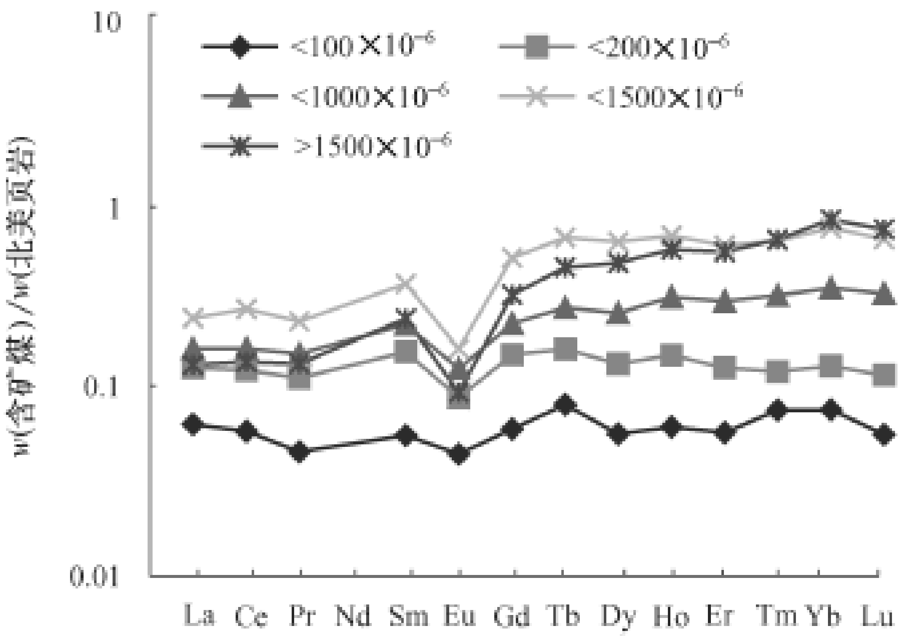


图 5-14　大寨含矿煤稀土元素北美页岩标准化分配模式

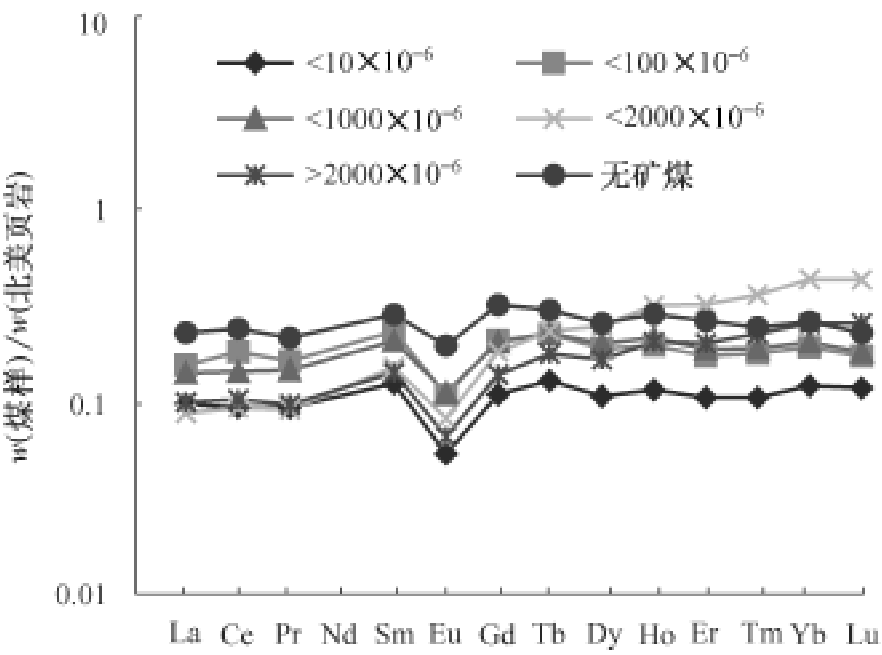


图 5-15　中寨煤样的稀土元素北美页岩标准化分配模式

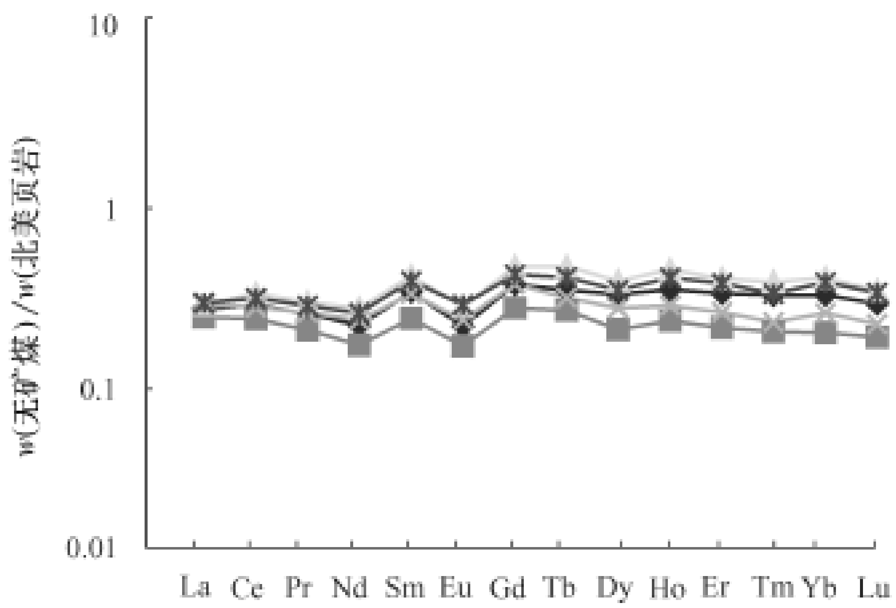


图 5-16　中寨无矿煤的稀土元素北美页岩标准化分配模式

与中寨无矿煤稀土元素平均值相比较，大、中寨不同品级锗含量的含矿煤中的稀土元素组成表现出与北美页岩标准化模式类似的规律，低锗含矿煤的稀土元素分配接近一条直线，尤其是大寨锗含量小于200×10⁻⁶的样品表现最明显，随着锗含量的增加，HREE发生明显富集（图5-17、5-18）。

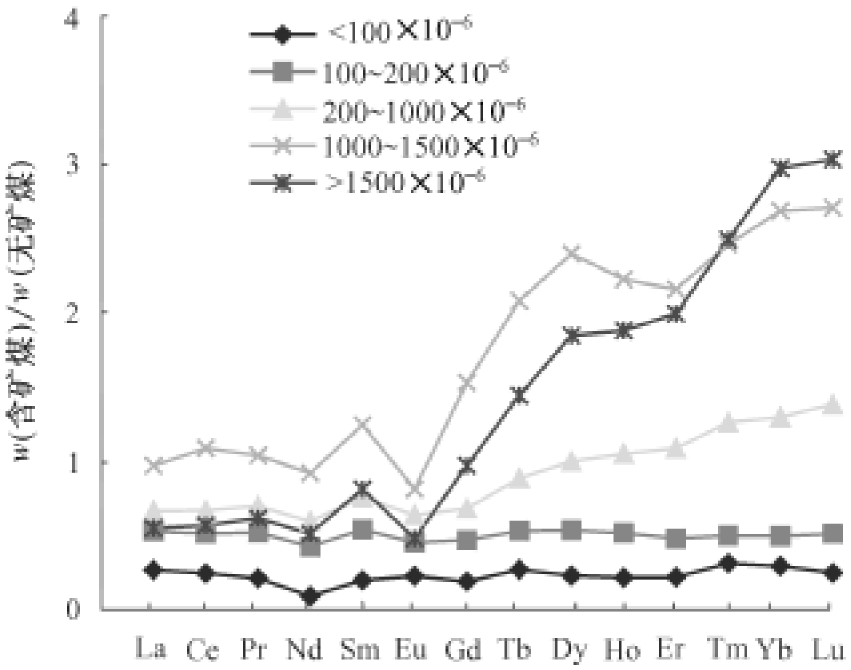


图5-17　大寨含矿煤/中寨无矿煤的稀土元素分配模式

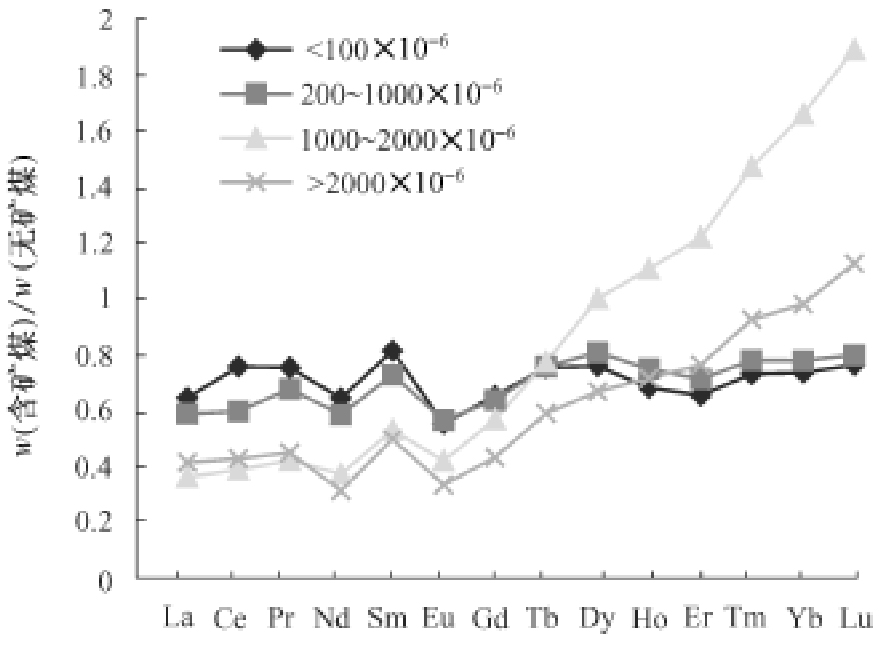


图5-18　中寨 w(含矿煤)/ w(无矿煤) 的稀土元素分配模式

煤中稀土元素的大量研究表明，煤的稀土元素组成与煤的成熟度（R_o）无关，煤中稀土元素的含量主要受陆源输入物的控制，稀土元素含量与灰分正相关，稀土元素主要赋存在陆源碎屑和粘土矿物中。临沧锗矿床中含锗煤的∑REE与灰分呈负相关，无矿煤的∑REE与灰分略呈正相关（图5-19）。据陈志澄等（1996）研究，腐殖酸能与REE形成配合物。笔者利用JEM-200FXⅡ分析型透射电镜对高锗煤（样品编号：ZZ-52）中的矿物组成进行了详细研究，发现稀土元素与腐殖酸形成的配合物（图5-20），能谱分析表明其成分以C、O、Ce为主，含少量U。因此，临沧锗矿床含矿煤中的稀土元素至少部分是以腐

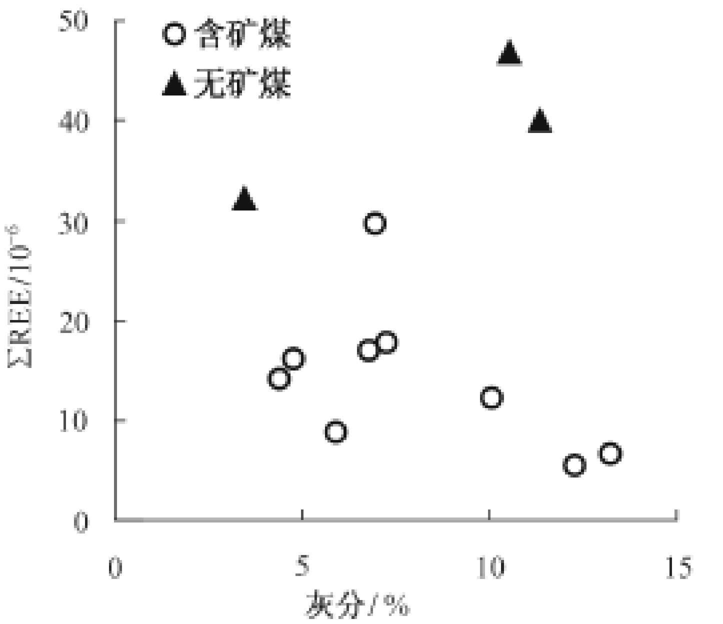


图 5-19　临沧锗矿煤中∑REE 与灰分的关系

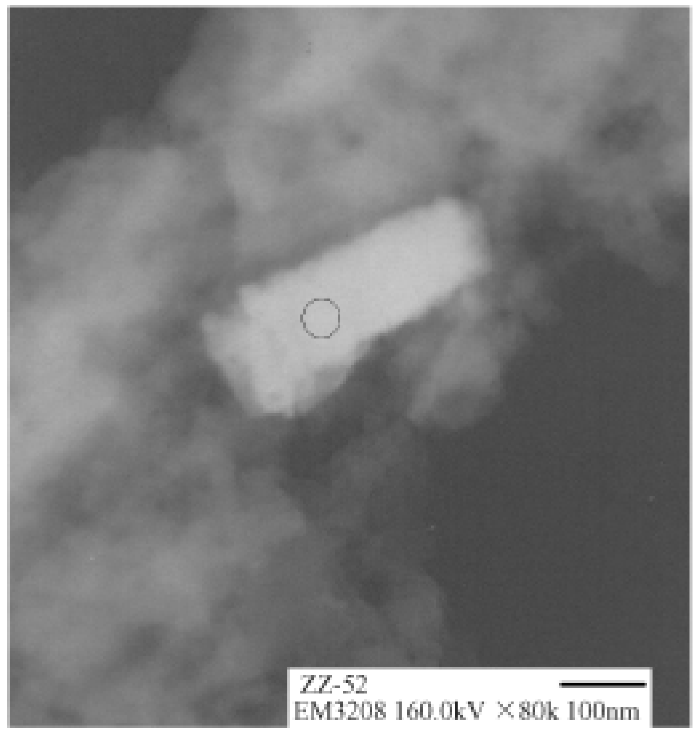


图 5-20　稀土元素 Ce 的腐殖酸配合物

殖酸配合物的形式存在。

已有研究表明，正常沉积的褐煤（如广西稔子坪晚第三纪的褐煤）中稀土元素北美页岩标准化模式呈近水平直线，热液作用过的煤中稀土元素向富集 HREE 的方向演化（吴海鸥，1994；陈儒庆，1996；Seredin，1996）。临沧锗矿无矿煤与低锗煤 REE 北美页岩标准化分配模式一致，说明无矿煤与低锗煤具有相似的物质来源。它们稀土元素的北美页岩标准化模式呈平坦状，表明属正常沉积产物。富锗煤的稀土元素北美页岩标准化模式明显向左倾，表明这些煤层在形成过程中或其后经受了强烈热水活动的影响。

镜质体反射率是近 20 年来应用最广泛、公认最可靠的有机质成熟度指标。一般而言，煤的镜质体反射率是其演化过程中所经历的最高温度和受热历史的函数，而对于受热时间相同（即形成时代相同）的煤，镜质体反射率则主要取决于其演化过程中所经历的最高温度，即温度越高，反射率也越高（胡瑞忠，1996）。获得镜质体反射率数据后，利用 Barker 等（1986）建立的古地温计算公式：$\ln R_{o,aver.} = 0.0078\,T_{compt} - 1.2$（式中 $R_{o,aver}$是有机质的平均反射率，T_{compt}为最大埋藏温度）可以直接计算获得煤层最大埋藏温度。

临沧锗矿床中 N_1b^2、N_1b^4 含煤段的煤中锗含量与镜质体反射率分析结果表明，大寨 N_1b^2 含矿煤 $R_{o,max}$变化范围为 0.42%～0.66%，平均 0.53%；中寨含矿煤 $R_{o,max}$为 0.43%～0.67%，平均 0.55%；无矿煤 $R_{o,max}$变化范围为 0.45%～0.49%，平均 0.48%。含矿煤的 $R_{o,max}$平均值高于无矿煤（戚华文，2002）。另据张琳等（1996）对大寨 ZK-10 钻孔不同深度煤样 $R_{o,max}$的实测证实，从 N_1b^6～N_1b^2 煤层，煤样的 $R_{o,max}$一般随着地层由上而下（或由浅到深）有增高趋势（图 5-21）。因此，N_1b^2 煤层较 N_1b^4 和 N_1b^6 形成的煤经历了更高温度的影响。

同时，对临沧锗矿床主矿体不同深度 $R_{o,max}$的测定表明，大寨主矿体 N_1b^2 下部主矿（煤）层 $R_{o,max}$较上部显著增高，而中寨 N_1b^2主矿层煤 $R_{o,max}$随深度的增加明显降低（图 5-22）。这意味着上覆岩层的压实作用或区域性的构造应力所导致的温度升高，并不是帮卖盆地煤中镜质体反射率变化的主要控制因素。因此，大、中寨矿床 N_1b^2 煤中镜质体反射

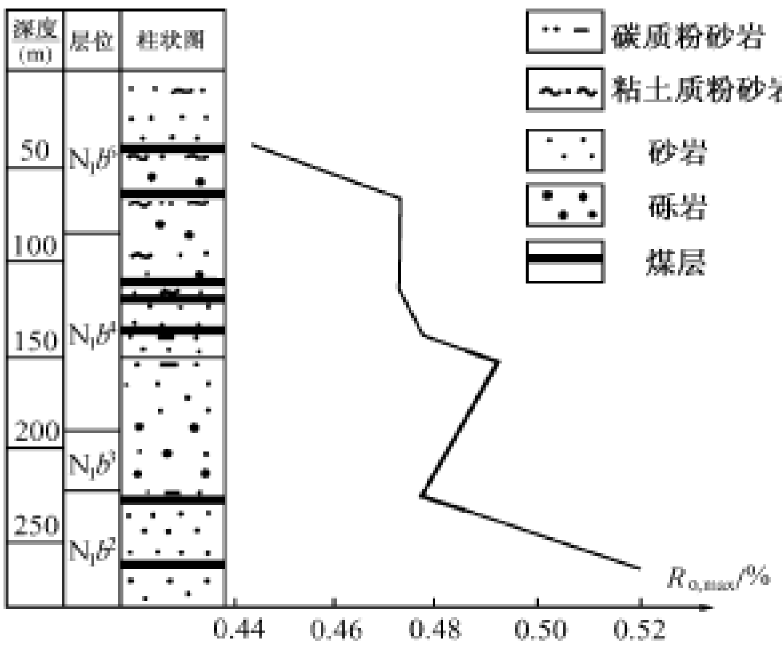


图 5-21　大寨 ZK - 10 钻孔煤中 $R_{o,max}$变化曲线

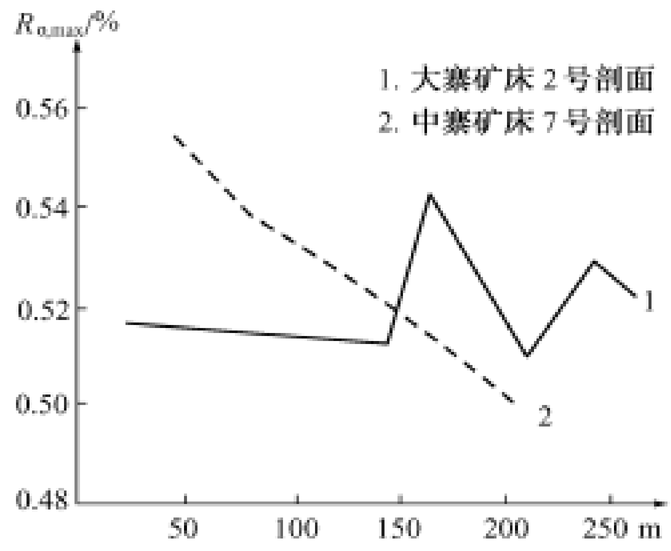


图 5-22　大、中寨矿床主煤层 $R_{o,max}$变化曲线

率的升高与其成煤过程中所经历的、额外的热事件有关。勘探资料表明，大、中寨矿床剖面中反射率增高的地段，正是同沉积断裂和含碳硅质灰岩、燧石层发育的部位 (张琳等，1996)；N_1b^2煤层最大埋藏温度 88.36℃与临沧锗矿床中热水成因硅质岩中流体包裹体的均一温度 85℃～88℃ (Su Wenchao et al.，1999) 基本吻合，说明大、中寨矿床主煤层镜质体反射率的增高，可能主要与断裂作用及相关的热水活动有关。

煤的碳同位素组成与煤阶或变质程度无关 (Гадимов，1973；段玉成，1995)。煤化作用及地质年代对煤的碳同位素组成影响极微，但成煤植物的种类、生长环境以及煤岩显微组分对煤的 $\delta^{13}C$ 值有明显的影响。中国不同时代煤的 $\delta^{13}C$ 值变化在 - 35.8‰～ - 19.9‰，平均值为 - 24.4‰。腐植煤的 $\delta^{13}C$ 值主要为 - 23.5‰～ - 25.5‰，由藻类形成的腐泥煤的 $\delta^{13}C$ 值为 - 35‰～ - 30‰。一般来说，壳质组含量增加时，煤的 $\delta^{13}C$ 值变低 (段玉成，1995)。表 5-14 列出了临沧锗矿床 N_1b^2的含矿煤、硅质岩中有机碳以及 N_1b^4的无矿煤的碳同位素分析结果。分析结果表明，大寨含矿煤的 $\delta^{13}C$ 变化范围为 - 27.742‰～ - 25.707‰，平均值为 - 26.969‰；中寨含矿煤的 $\delta^{13}C$ 变化范围为 - 27.228‰～ - 25.350‰，平均值为 - 26.292‰；无矿煤 $\delta^{13}C$ 变化范围为 - 27.033‰～ - 26.205‰，平均值为 - 26.736‰；硅质岩中的有机碳的 $\delta^{13}C$ 变化范围为 - 26.043‰～ - 25.302‰，平均值为 - 25.572‰。可以看出，临沧锗矿床中含矿煤、无矿煤及硅质岩中有机碳的碳同位素组成，与我国不同时代腐植煤的碳同位素组成类似，表明其有机组分具有相似的来源。

根据煤中黄铁矿的分布特征，矿化煤层 (N_1b^2) 中的黄铁矿可分为两类：一类呈浸染状 (细粒状、结晶状) 分布的黄铁矿，另一类是呈细脉状 (或结核状、胶状) 分布的黄铁矿。前人 (胡瑞忠等，1996；张琳等，1996) 对这两类黄铁矿进行了硫同位素组成测定，两类黄铁矿的硫同位素组成存在着明显差异：①呈浸染状 (细粒状、结晶状) 分布的黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值为 17.22‰～51.38‰，属沉积成因；②呈细脉状 (或结核状、胶状) 分布的黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值为 1.9‰～ - 5.4‰，硫同位素组较为均一，与产在本区花岗岩内石英脉中硫化物的 $\delta^{34}S$ 值 (1.8‰～ - 3.8‰) 相似，接近陨石的硫同位素组成，属深源组分。N_1b^4褐煤中的黄铁矿以浸染状黄铁矿为主，其 $\delta^{34}S$ 值为 18.63‰～28.58‰，属沉积成因 (表5-15)。因此，含矿煤的硫同位素组成亦表明含矿煤的形成过程中经受了热水作用的影响。

表 5-14　临沧锗矿床不同类型样品的 $\delta^{13}C_{有机}$ 分析结果（‰）

类型	样号	$\delta^{13}C_{有机}$	类型	样号	$\delta^{13}C_{有机}$
大寨矿煤	DZ - 0	- 26.746	中寨矿煤	ZZ - 46	- 26.120
	DZ - 2	- 25.707		ZZ - 48	- 26.133
	DZ - 3	- 26.849		ZZ - 49	- 25.941
	DZ - 4	- 27.106		ZZ - 51	- 26.723
	DZ - 6	- 27.356		平均	- 26.292
	DZ - 7	- 27.274	无矿煤	ZZ - 64	- 27.033
	DZ - 8	- 27.742		ZZ - 66	- 26.265
	平均	- 26.969		ZZ - 68	- 27.000
中寨矿煤	ZZ - 6	- 25.350		ZZ - 70	- 26.498
	ZZ - 7	- 25.423		ZZ - 72	- 26.882
	ZZ - 9	- 26.071		平均	- 26.736
	ZZ - 10	- 26.404	硅质岩	ZZ - 19	- 25.484
	ZZ - 12	- 26.731		ZZ - 57	- 25.302
	ZZ - 15	- 26.495		ZZ - 81	- 26.043
	ZZ - 16	- 26.881		ZZ - 89	- 25.457
	ZZ - 17	- 27.228		平均	- 25.572

注：中国科学院地球化学研究所环境室朱建明分析（质谱计型号：MAT252）。

表 5-15　临沧锗矿田硫同位素分析结果

测定矿物	产状	$\delta^{34}S$/‰	采样位置
黄铁矿	$N_1 b^4$褐煤中，胶状微细粒	18.63	帮卖盆地冷水菁
黄铁矿	$N_1 b^4$褐煤中，沿裂隙脉状、皮壳状	28.58	帮卖盆地安坑
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，结晶状	17.22	勐旺盆地 3031 矿床
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，细粒状	41.36	勐旺盆地 3031 矿床
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，细粒状	48.12	大寨矿床采场
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，细粒状	41.36	大寨矿床斜井
黄铁矿	$N_1 b^2$燧石中，沿裂隙面呈结晶状	51.38	中寨矿床坑道
黄铁矿	$N_1 b^2$燧石晶洞中，结晶状	40.40	中寨矿床坑道
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，浸染状	35.2	大寨矿床
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，浸染状	21.7	大寨矿床
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，浸染状	1.9	大寨矿床
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，细脉状	0.2	大寨矿床
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，细脉状	- 5.4	大寨矿床
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，细脉状	- 3.4	大寨矿床
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，胶状	- 0.95	大寨矿床采场
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，微细粒状	- 0.84	大寨矿床斜井
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，胶状	- 5.13	大寨矿床采场
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，结核	- 2.60	大寨矿床采场
黄铁矿	$N_1 b^2$褐煤中，结核	0.20	勐旺盆地 3031 矿床
黄铁矿	花岗岩内石英脉中	- 0.64	帮卖盆地外围
闪锌矿	花岗岩内石英脉中	- 2.14	帮卖盆地外围
闪锌矿	花岗岩内石英脉中	- 3.8	帮卖盆地外围
闪锌矿	花岗岩内石英脉中	- 0.7	勐托盆地西缘
辉锑矿	花岗岩内石英脉中	- 1.78	帮卖盆地外围
辉锑矿	花岗岩内石英脉中	- 2.0	帮卖盆地外围
辉锑矿	花岗岩内石英脉中	- 1.78	帮卖盆地外围
辉锑矿	花岗岩内石英脉中	1.5	帮卖盆地外围
方铅矿	花岗岩内石英脉中	- 3.6	帮卖盆地外围

数据来源：据胡瑞忠，1996；张琳等，1996。

综上所述，$N_1 b^2$的含矿煤和 $N_1 b^4$的无矿煤的地球化学组成既存在共性，又有差异。含锗煤中 Nb 和 HREE 明显富集，Nb 可作为锗矿化的指示元素。还原环境有利于锗成矿。临沧锗矿床中含矿煤、无矿煤及花岗碎屑岩的微量元素和稀土元素均来自基底的二云母花岗岩。在与无矿煤类似物源的基础上，含矿煤中叠加了其他来源的（包括锗）微量元素和稀土元素。第二含煤段（$N_1 b^4$）的无矿煤形成于正常沉积的泥炭沼泽相环境，第一含煤段（$N_1 b^2$）的含矿煤形成于快速沉降的泥炭沼泽环境，并且在其形成过程中存在热水活动。

四、陆相热水沉积地质地球化学

硅质岩为灰黑色，致密块状，呈层状、透镜状产出，厚度约 10～60cm，以夹层或煤层顶板的形式，不稳定地分布在中寨锗矿体中。显微镜下观察发现，硅质岩的主体为粒状镶嵌结构（明显区别于沉积碎屑石英），局部可见环带状构造或放射状石英充填构造。环带状构造的边部由具同心层纹的放射状石英（玉髓）组成，正交偏光下呈十字状消光，中部石英结晶完好，呈颗粒状，十分类似于陈先沛等（1988）提出的乳房状构造核部石英的特征，属热水沉积的特征构造，可作为热水沉积的主要岩石学特征。在硅质岩中还发现许多碳质体、碳质圆环。碳质多与硅质相互充填。在碳质圆环中，发现放射状及斑马纹状石英颗粒，具直线等角交叉接触。有时可见，碳质圆环被后期脉体切穿。硅质岩中的植物化石（碎片）十分丰富。此外，硅质岩中还分布有少量的黄铁矿。黄铁矿多呈立方体，集合体呈球状或草莓状。上述特征表明，热水活动的时间与煤层形成时间大致相同，即硅质岩并非煤层形成后、沿次生裂隙贯入的热水活动的产物。

含碳硅质灰岩一般为浅褐色（随炭质含量的增加颜色逐渐变深），具层纹状构造，泥晶或内碎屑结构，比重较轻，质地疏松，有时可见燧石结核。显微镜下发现局部充填有放射状石英，干涉色一级灰。勘探资料和坑道观察证实，含碳硅质灰岩主要分布在大寨（深部）、中寨 $N_1 b^2$主矿化煤层的顶板附近，有时与下覆层状硅质岩共同构成矿化煤层的顶板，在缺乏硅质岩的地段则单独构成矿化煤层的顶板。

临沧锗矿床中的硅质岩化学成分以 SiO_2为主，含量为 84.31%～97.60%，平均 92.77%，其次为烧失组分（主要为碳质），其他成分含量都很低。临沧锗矿床中的陆相硅质岩的岩石化学组成与其他地区（如西秦岭、滇西羊拉铜矿、美国的 Franciscan 和 Shimanto 台地）的典型海相热水成因硅质岩的岩石化学组成类似（表 5-16）。大多数海相热水成因硅质岩的 $w(Na_2O)/w(K_2O)<1$，临沧锗矿床硅质岩、含碳硅质灰岩的 $w(Na_2O)/w(K_2O)>1$。

含碳硅质灰岩的化学组成以 CaO、CO_2为主，CaO + CO_2含量为 79.47%～90.12%，其次是 SiO_2及烧失组分（X 衍射分析表明主要是有机碳），其余组分总量为 0.99%～3.08%。与临沧含碳硅质灰岩进行对比的两件钙华样品分别为腾冲永安石墙鲕状钙华（S2）、热海韵律层状钙华（SK94），其 CaO + CO_2含量分别为 93.47%和 94.04%。贵阳花溪下三叠统大冶组海相灰岩的 CaO + CO_2含量为 89.90%～92.31%，平均为 91.25%，其 SiO_2含量为 4.47%～5.57%（表 5-16）。

沉积岩中的 $w(Al)/w(Al+Fe+Mn)$ 比值是衡量沉积物中热水沉积物含量多少的重要标志，比值随着热水沉积物含量的增加而减少，低的 TiO_2、Al_2O_3含量是热水沉积硅质岩的典型特征（Bostrom 等，1973；Adachi 等 1986；Yamamoto，1987）。如东太平洋隆起的金属软泥的 $w(Al)/w(Al+Fe+Mn)$ 比值低于 0.01（Herzig 等，1988）；北太平洋海底喷流成因的燧石中 $w(Al)/w(Al+Fe+Mn)$为0.03～0.04(Rona,1988)；加拉帕戈斯裂谷硅质

表 5-16　临沧锗矿床硅质岩、含碳硅质灰岩岩石化学成分(%)

	样号	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	CO_2	烧失	总计	$w(Na)/w(K)$	$w(Al)/w(Al+Fe+Mn)$
临沧锗矿硅质岩	ZZ-19	84.31	0.01	0.01	1.00	0.20	0.06	0.11	0.20	0.12	0.02	0.08		13.31	99.43	3.58	0.006
	ZZ-27	96.75	0.02	0.02	0.60	0.12	0.07	0.10	0.20	0.11	0.02	0.12		1.50	99.63	3.28	0.018
	ZZ-38	97.60	0.01	0.03	0.86	0.10	0.07	0.10	0.40	0.11	0.01	0.11		0.26	99.66	6.56	0.021
	ZZ-45	96.39	0.001	0.01	0.75	0.15	0.11	0.10	0.50	0.12	0.03	0.11		1.50	99.77	2.39	0.007
	ZZ-57	89.83	0.001	0.01	0.54	0.10	0.07	0.10	0.20	0.11	0.04	0.15		8.70	99.85	1.64	0.010
	ZZ-61	95.52	0.002	0.02	1.32	0.32	0.10	0.11	0.10	0.12	0.03	0.08		1.60	99.32	2.39	0.008
	ZZ-74	95.60	0.02	0.01	0.39	0.10	0.06	0.10	0.10	0.11	0.04	0.07		3.20	99.80	1.64	0.013
	ZZ-79	96.09	0.01	0.02	0.72	0.20	0.08	0.11	0.20	0.12	0.03	0.03		2.10	99.71	2.39	0.014
	ZZ-81	89.06	0.001	0.02	0.70	4.70	0.20	0.11	0.70	0.11	0.02	0.15		4.06	99.83	3.28	0.002
	ZZ-87	86.59	0.003	0.01	1.32	0.30	0.08	0.10	4.60	0.10	0.02	0.07		6.35	99.54	2.98	0.004
	平均	92.77	0.01	0.02	0.82	0.63	0.09	0.10	0.72	0.11	0.03	0.10		4.26	99.65	3.01	0.011
西秦岭硅质岩		95.30	0.04	0.41	1.03	0.58	0.03	0.19	0.68	0.06	0.08	0.25		1.06	99.71	0.45	0.211
Franciscan 硅质岩		92.30	0.09	1.31	0.27	2.36	0.53	0.28	0.11	0.16	0.35	0.03				0.27	0.222
Shimanto 硅质岩		87.87	0.05	1.09	0.52	2.52	1.08	0.86	1.05	0.35	0.24	0.12				0.87	0.154
	样号	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	CO_2	烧失	Σ		
含碳硅质灰岩	ZZ-58	6.43	0.06	0.01	0.90	0.30	0.11	0.40	46.90	0.16	0.03	0.16	35.05	9.10	99.61	3.18	0.006
	ZZ-60	8.31	0.01	0.02	0.26	0.10	0.12	0.41	48.60	0.15	0.07	0.10	35.91	5.67	99.78	1.28	0.029
	ZZ-77	5.05	0.06	0.01	0.15	0.05	0.09	0.30	45.00	0.15	0.06	0.12	34.47	14.10	99.61	1.49	0.024
	ZZ-84	4.94	0.02	0.02	0.73	0.10	0.29	0.60	52.50	0.15	0.02	0.10	37.62	2.60	99.69	4.47	0.013
	ZZ-91	5.78	0.01	0.01	1.61	0.40	0.30	0.50	49.90	0.14	0.02	0.09	37.16	4.05	99.97	4.17	0.003
腾冲钙华	S2	0.34	-	0.03	-	2.83	0.12	2.95	51.99	0.08	0.03	-	41.48	0.14	99.99	1.59	0.007
	SK94	1.31	-	0.02	-	0.33	0.92	2.56	53.64	0.59	0.02	-	40.40	0.41	100.20	17.59	0.011
花溪海相灰岩	H-1	4.47	0.32	0.47	0.62	0.10	0.001	1.20	52.10	0.12	0.42	0.37	38.70	0.45	99.34	0.17	0.327
	H-2	3.23	0.05	0.71	0.74	0.15	0.02	1.40	53.20	0.13	0.26	0.30	39.10	0.50	99.79	0.30	0.366
	H-3	4.18	0.08	0.23	0.53	0.10	0.01	1.50	52.25	0.12	0.25	0.13	39.00	1.05	99.43	0.29	0.211
	H-4	4.57	0.18	0.47	0.45	0.09	0.02	1.40	52.70	0.12	0.23	0.05	39.05	0.60	99.93	0.31	0.383
	H-5	6.44	0.32	0.23	2.00	0.39	0.03	1.50	51.95	0.13	0.26	0.30	35.10	0.70	99.35	0.30	0.066

注:腾冲钙华分析数据引自王江海(1998);花溪海相灰岩分析数据由孙承兴提供;其余来自本书,由中国科学院地球化学研究所李荪蓉分析。

喷口附近 SiO_2 堆积物中的 $w(Al)/w(Al+Fe+Mn)$ 比值则低得多，近乎零值（Herzig 等，1988）。西秦岭寒武系热水成因硅质岩中 $w(Al)/w(Al+Fe+Mn)$ 比值平均为 0.153（刘家军等，1999）。

腾冲钙华的 $w(Al)/w(Al+Mn+Fe)$ 分别为 0.01 和 0.016（王江海等，1998）。临沧锗矿硅质岩中的 $w(Al)/w(Al+Fe+Mn)$ 比值为 0.002～0.021，平均 0.011，含碳硅质灰岩的 $w(Al)/w(Al+Mn+Fe)$ 为 0.003～0.029，平均 0.015。与之明显区别的是贵阳花溪下三叠统大冶组海相灰岩的 $w(Al)/w(Al+Mn+Fe)$ 为 0.066～0.383，平均 0.271。

在沉积物的 Al - Fe - Mn 三角判别图解（图 5-23）中，临沧锗矿床中的硅质岩和含碳硅质灰岩均落在热水沉积物区中富 Fe 端元及 Fe - Mn 底线的区域。

因此，临沧锗矿硅质岩、含碳硅质灰岩的岩石化学组成特征反映出本区硅质岩和含碳硅质灰岩均属热水沉积成因。

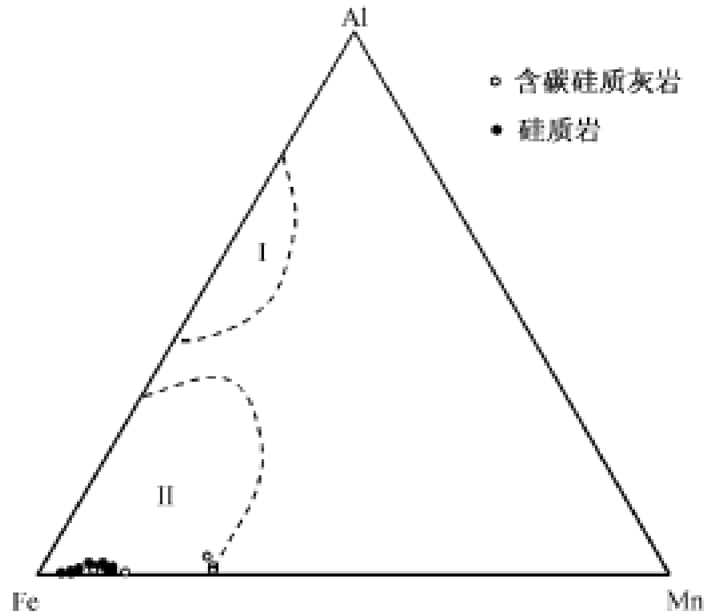


图 5-23　沉积物（岩）中的 Al - Fe - Mn 三角图解

（据 Adachi et al.，1986；Rona，1984）

Ⅰ—生物沉积及其他非热水沉积物区；Ⅱ—热水沉积物区

已有研究表明，在腾冲地区，硅华主要出现在水温相对较高（>70℃）的温泉中，而钙华通常出现在温度相对较低（<70℃）的温泉水中（佟伟等，1989）；东太平洋中国开辟区中热水沉积石英和钠长石共生组合的温度不低于 70℃（周怀阳等，2001）；冰岛地热系统的钙华中常含有一些不定形硅（Arnorsson，1984）。临沧锗矿床中的硅质岩中含有一定量的 CaO，含碳硅质灰岩中有时可见燧石结核，含碳硅质灰岩下伏层位为硅质岩，这可能表明两者属同一热水体系不同活动阶段的产物，即高温阶段出现富硅热水沉积物，低温阶段出现富钙热水沉积物。

综合比较某些常量元素和微量元素含量的特征是判断沉积岩（如硅质岩等）成因的重要标志。Crerrar et al.（1982）研究表明，热水沉积物相对富含 Cu、Ni，而贫 Co。高含量的 Ba、As、Sb、B 等元素可作为热水沉积作用的重要指标（Bostrom et al.，1979；Marching et al.，1982）。沉积物的微量元素组成还与其来源和沉积环境密切相关。一般而言，陆相热水沉积物通常富含大离子亲石元素如 Sr、W、Rb、Cs、Ba、U、Th，海相热水沉积物的 Sr、W、Rb、Cs、Ba、U、Th 等元素的含量则相对较低（王江海等，1998）。

表 5-17 硅质岩微量元素分析结果($w_B/10^{-6}$)

	Li	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Th	U
ZZ-19	11.98	2.90	11.40	1.78	5.96	9.39	7.16	0.88	355.75	35.07	3.49	5.76	0.80	1.66	18.59	1.68	0.07	1.21	17.04	6.19	70.25	0.12	0.025	29.21	0.66	1.25	0.19	3.25
ZZ-27	7.61	4.54	7.62	1.78	5.67	12.16	7.67	0.58	25.34	4.66	2.55	3.74	0.17	1.31	6.51	1.02	0.06	2.12	4.50	4.18	43.80	0.02	0.016	3.65	0.07	0.99	0.09	1.21
ZZ-38	2.99	4.08	19.56	1.80	4.79	7.66	3.20	0.77	21.62	10.39	1.95	2.17	0.39	1.56	27.01	1.55	0.04	0.91	10.76	2.47	14.78	0.04	0.009	9.79	0.27	0.81	0.09	5.62
ZZ-45	10.47	7.08	12.78	2.58	7.31	11.57	2.97	0.57	25.33	2.89	2.47	4.13	0.21	1.75	3.70	1.56	0.04	1.12	1.83	6.03	41.76	0.05	0.012	6.35	0.05	0.75	0.06	1.35
ZZ-57	8.11	2.18	9.48	1.58	4.39	9.12	7.99	1.06	166.86	5.76	5.43	5.91	0.68	4.89	19.29	1.40	0.09	1.93	28.10	5.59	393.17	0.13	0.051	17.22	1.34	1.43	0.45	4.28
ZZ-61	6.35	1.18	12.48	2.23	7.57	8.04	2.54	0.35	28.62	5.01	2.50	4.51	0.16	0.77	4.95	1.29	0.08	2.17	1.57	6.94	39.64	0.01	0.005	2.94	0.15	0.66	0.02	1.46
ZZ-79	11.18	1.02	21.40	1.49	5.37	7.66	4.43	0.42	42.65	13.80	2.57	5.16	0.14	0.60	6.36	1.82	0.05	0.96	6.58	5.67	66.79	0.01	0.007	2.60	0.66	1.08	0.07	0.84
ZZ-81	4.98	1.27	7.47	4.91	6.21	8.47	5.98	0.39	5.55	4.10	1.61	5.87	0.20	0.21	0.31	1.25	0.04	1.20	1.79	3.76	60.22	0.03	0.007	6.34	0.05	0.68	0.04	0.14
ZZ-87	10.92	1.14	18.09	1.64	5.07	8.70	3.29	0.39	33.64	17.08	2.21	0.26	0.71	1.02	2.76	0.09	1.83	1.69	3.32	212.73	0.05	0.005	7.62	0.61	1.02	0.08	0.30	
ZZ-88			19.25	1.11	2.95	7.09	1.59	0.41	34.88		2.41	4.93	0.13	0.49	9.77	1.74	0.07	1.86	11.14	6.05	72.52	0.02	0.003	1.83	1.15	0.22	0.01	0.83
平均	8.29	2.82	13.95	2.09	5.53	8.99	4.68	0.58	74.02	10.97	2.72	4.69	0.31	1.39	9.75	1.61	0.06	1.53	8.50	5.02	101.57	0.05	0.014	8.75	0.50	0.89	0.11	1.93
F	0.64	0.01	0.08	0.07	0.05	0.12	0.06	0.03	46.27	10.97	0.08	0.02	0.02	0.01	0.89	1.61	0.64	0.61	42.51	5.02	0.41	0.02	0.014	8.75	1.39	0.11	0.03	2.12

注:由中国科学院地球化学研究所漆亮在 ICP-MS 完成;F(富集系数)=元素平均含量/地壳克拉克值(Taylor,1985)。

表 5-18 临沧锗矿床含碳硅质灰岩的微量元素分析结果($w_B/10^{-6}$)

	Li	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	Sb	Cs	Ba	W	Tl	Pb	Hf	Ta	Th	U
ZZ-58	11.13	1.02	1.78	1.21	5.80	4.47	12.43	0.73	93.78	0.95	4.04	630.44	0.46	1.16	1.70	0.29	0.06	32.30	2.91	1605.10	40.14	0.11	1.00	0.17	0.05	0.22	0.77
ZZ-60	10.34	0.98	2.58	1.46	7.60	5.46	13.37	0.42	65.67	1.56	5.77	689.50	1.03	5.32	4.93	0.24	0.06	2.37	4.17	1492.58	29.63	0.28	1.40	0.19	0.07	0.40	0.86
ZZ-77	8.51	0.97	1.24	1.32	6.43	4.59	15.03	0.75	87.45	5.02	4.64	574.92	0.52	1.43	1.44	0.41	0.04	36.02	3.11	1455.00	47.00	0.09	1.25	0.21	0.08	0.29	0.71
ZZ-84	10.30	0.56	4.69	2.64	9.49	4.43	13.95	0.20	40.49	0.28	0.70	543.94	0.16	0.59	1.48	0.23	0.06	0.33	0.69	1596.38	11.43	0.18	1.14	0.06	0.02	0.06	0.21
ZZ-91	8.98	0.59	3.09	2.22	8.84	4.44	21.27	0.40	46.10	3.79	1.43	591.83	1.55	0.59	1.69	0.32	0.12	10.13	0.88	1464.15	19.09	0.12	1.46	0.11	0.04	0.17	0.70
平均	9.85	0.82	2.68	1.77	7.63	4.68	15.21	0.50	66.70	2.32	3.32	606.13	0.74	1.82	2.25	0.30	0.07	16.23	2.35	1522.64	29.46	0.16	1.25	0.15	0.05	0.23	0.65
F	0.76	0.00	0.01	0.06	0.07	0.06	0.19	0.03	41.69	2.32	0.10	2.33	0.04	0.02	0.20	0.30	0.67	81.15	2.35	6.09	29.46	0.43	0.16	0.05	0.05	0.07	0.71
S2			0.63	0.10			3.40			0.86	1.40	935.00		22.00				101.00	0.54	768.00				0.03		0.15	0.14
SK94			0.72	0.07			3.50			1.50	0.90	1400.00						2.80	0.58	16.60						0.04	0.03
花岗岩	33.21	75.66	11.13	11.6	12.07	43.5	22.5	3.4	17.9	10.63	21.74	42.36	21.43	4.97	0.45	0.05	21.86	11.9	2.93	56.93	4.56						
H-1	1.11	8.50	28.13	2.93	23.38	16.66	16.89	0.20	0.24	2.58	8.07	1365.02	7.13	10.03	1.72	0.13	0.07	0.07	0.40	62.11	0.25	0.04	3.72	0.34	0.12	0.76	1.68
H-2		4.64	22.97	2.17	15.79	10.92	8.63	0.69	0.17		3.82	924.77	3.40	7.91	1.02	0.40	0.04	0.23	0.22	20.28	0.75	0.12	13.61	0.26	0.08	0.51	1.21
H-3		4.60	18.59	2.27	13.63	8.81	5.52	0.61	0.18		3.91	1672.22	3.50	8.45	0.95	0.52	0.06	2.23	0.24	24.28	0.76	0.15	15.08	0.19	0.07	0.51	1.20
H-4		3.64	23.87	1.97	15.65	29.34	5.93	0.57	0.20		3.52	960.50	2.99	7.00	0.90	0.46	0.02	0.52	0.17	22.05	0.46	0.15	12.70	0.24	0.06	0.42	1.16
H-5		3.79	29.76	2.22	16.21	15.90	8.75	0.67	0.16		3.62	1178.47	3.10	7.57	0.84	0.44	0.05	1.84	0.16	25.18	0.94	0.13	13.33	0.23	0.07	0.48	1.15
平均	1.11	5.03	24.66	2.31	16.93	16.33	9.14	0.55	0.19	2.58	4.59	1220.20	4.02	8.19	1.09	0.39	0.05	0.98	0.24	30.78	0.63	0.12	11.69	0.25	0.08	0.53	1.28
F	0.02	0.02	0.13	0.08	0.16	0.22	0.11	0.03	0.12	2.58	0.14	4.69	0.20	0.08	0.10	0.39	0.50	4.90	0.24	0.12	0.63	0.33	1.46	0.08	0.08	0.15	1.41
克拉克值	13	230	185	29	105	75	80	18	1.6	1	32	260	20	10	11	1	98	0.2	1	250	1	0.36	8	3	1	3.5	0.91

注:由中国科学院地球化学研究所漆亮在 ICP-MS 上完成;F(富集系数)=元素平均含量/地壳克拉克值(Taylor,1985);花岗岩为基底 3 件二云母花岗岩样品平均值,引自张琳等(1996);其余样品编号及说明同表 5-1。

采用 ICP-MS 分析硅质岩、含碳硅质灰岩中的微量元素含量。分析结果表明，与地壳克拉克值相比，硅质岩中明显富集的元素（按照富集系数的从大到小）有 Ge、Sb、As、Tl，其次 Cs、U、Mo、Cd 和 W 有不同程度的富集（表 5-17）。含碳硅质灰岩中明显富集 Sb、Ge、W、Ba、Cs、Sr、As（表 5-18）。临沧硅质岩、含碳硅质灰岩中 $w(Co)/w(Ni)$ 比值均小于 1，$w(U)/w(Th)$ 比值均大于 1。含碳硅质灰岩的这套富集元素组合与陆相热水沉积物的富集元素组合类似。

在沉积物的 U - Th 图解（Bostrom et al.，1979；Rona，1984）中，临沧锗矿床中的硅质岩投点主要落在 Amphitrite 热水沉积物区，临沧含碳硅质灰岩主要落入 Langban 热水沉积物区。与腾冲钙华相比，临沧含碳硅质灰岩比腾冲钙华相对更富集 U、Th，且 $w(U)/w(Th)>1$，而腾冲钙华的 $w(U)/w(Th)<1$，腾冲钙华落在紧邻 Langban 热水沉积物区的外部，接近 $w(U)/w(Th)=1.0$ 直线位置（图 5 - 24）。

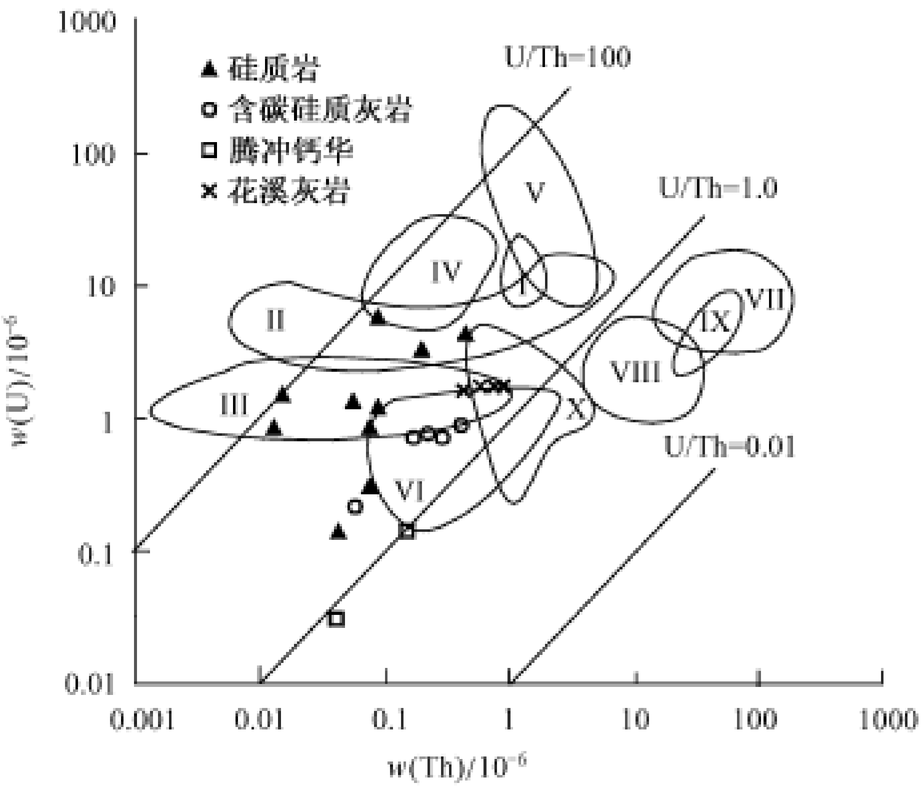


图 5-24　沉积物 U - Th 图解

（据 Bostrom et al.，1979；Rona，1984）

Ⅰ—TAG 热水沉积物区；Ⅱ—Galapagos 热水沉积物区；Ⅲ—Amphitrite 热水沉积物区；Ⅳ—红海热水沉积物区；Ⅴ—中太平洋中脊热水沉积物区；Ⅵ—Langban 热水沉积物区；Ⅶ—锰结核区；Ⅷ—普通深海沉积物区；Ⅸ—铝土矿区；Ⅹ—古老石化的热水沉积物区

Rona（1978）和 Crerrar et al.（1982）利用（Cu + Co + Ni）×10 - Fe - Mn 三角图解区分热水沉积与非热水沉积，世界上 17 个地区的 21 个沉积数据分布在三角图解中 Fe - Mn 底线附近的狭窄区域。本区硅质岩和含碳硅质灰岩样品投影点均落在热水沉积物区（图 5-25）。

热水沉积物的微量元素组成不仅与其成岩方式有关，同时还受微量元素来源的制约。相对于基底的二云母花岗岩的微量元素组成，临沧锗矿床硅质岩中明显富集 Ge，含碳硅质灰岩中明显富集 Ge、Sr、Ba 和 W，但其微量元素的总体变化特征与基底二云母花岗岩类似（表 5-18、图 5-26 和图 5-27）。与花溪下三叠统大冶组海相灰岩相比，临沧锗矿床含碳硅质灰岩中明显富集 Li、Ge、Sb、Ba 和 W，亏损 V、Cr、Y 和 Zr（表 5-18、图 5-28）。

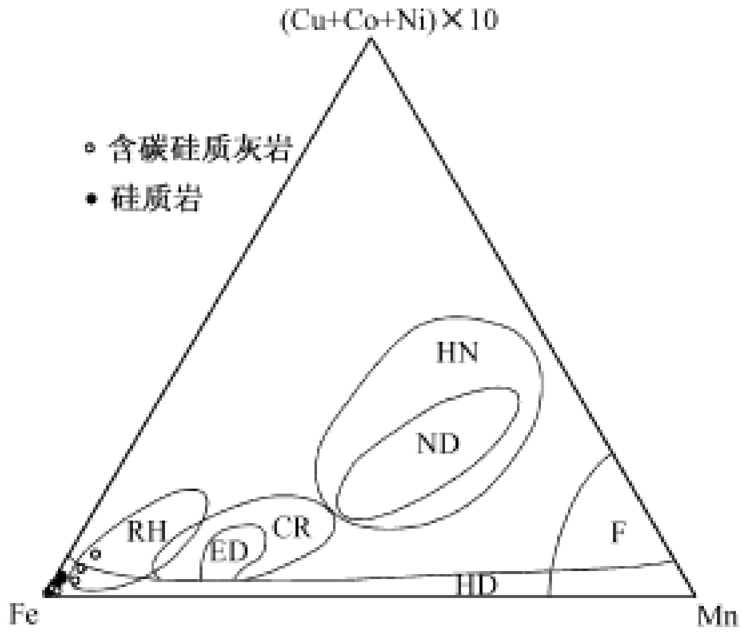


图 5-25 沉积物的 Fe - Mn - （Cu + Co + Ni）×10 三角图解

（据 Crerrar et al.，1982）

HN—水成沉积物；ND—水成结核；ED—东太平洋热水金属沉积物；CR—热水铁锰壳沉积物；
HD—热水沉积物区；RH—红海热水沉积物区；F—Franciscan 热水沉积硅岩区

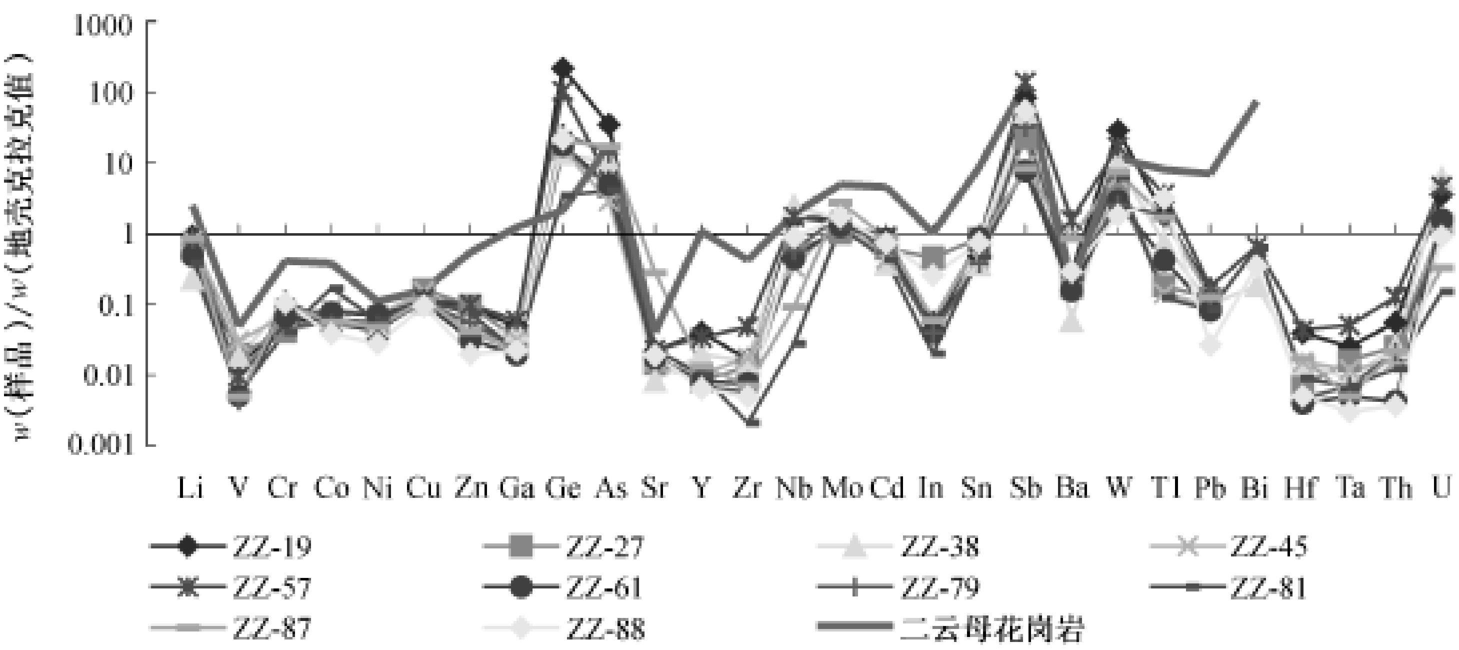


图 5-26 临沧锗矿床硅质岩与基底二云母花岗岩微量元素组成对比

由于帮卖盆地基底和周缘广大地区的岩石，均为临沧 - 勐海巨型花岗岩基的组成部分（胡瑞忠，1996）。作为局限盆地内部的沉积物，含碳硅质灰岩的微量元素组成可能反映了基底（源区）花岗岩的微量元素组成，也就是说含碳硅质灰岩中的大多数微量元素可能主要来自基底的二云母花岗岩。

稀土元素组成及其特征是区分热水沉积物与非热水沉积物的重要标志，也是判断硅质岩沉积环境的主要指标。Murray et al.（1990）在研究大洋中脊、大洋盆地和大陆边缘等不同大地构造环境中的热水成因硅质岩后指出，从滨浅海至大洋盆地：①REE 总量降低；②HREE 相对富集；③铈亏损明显。洋中脊环境 δCe 平均值为 0.3，大洋盆地环境 δCe 平均值为 0.55，大陆边缘环境铈负异常不明显，甚至为正异常，δCe 值变化范围为 0.79～1.54。热水沉积物稀土元素北美页岩标准化值一般随原子序数的增大而增加（Crerrar et

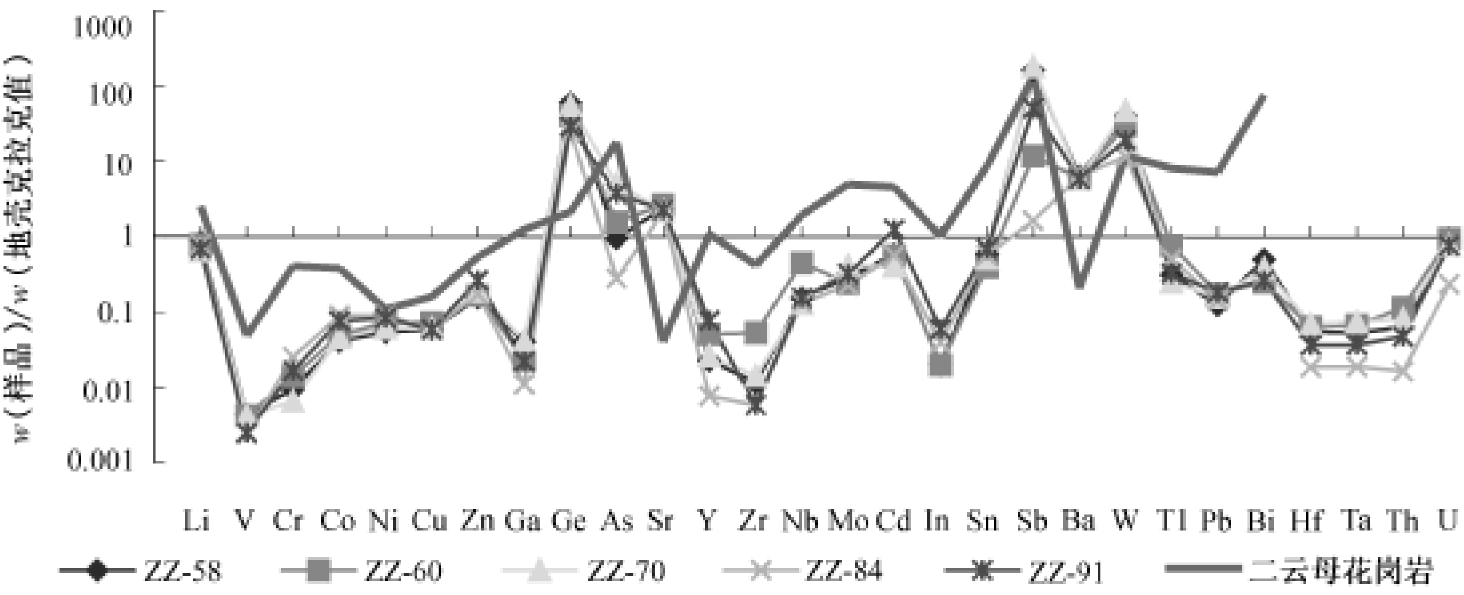


图 5-27　临沧锗矿床含碳硅质灰岩与基底二云母花岗岩微量元素组成对比

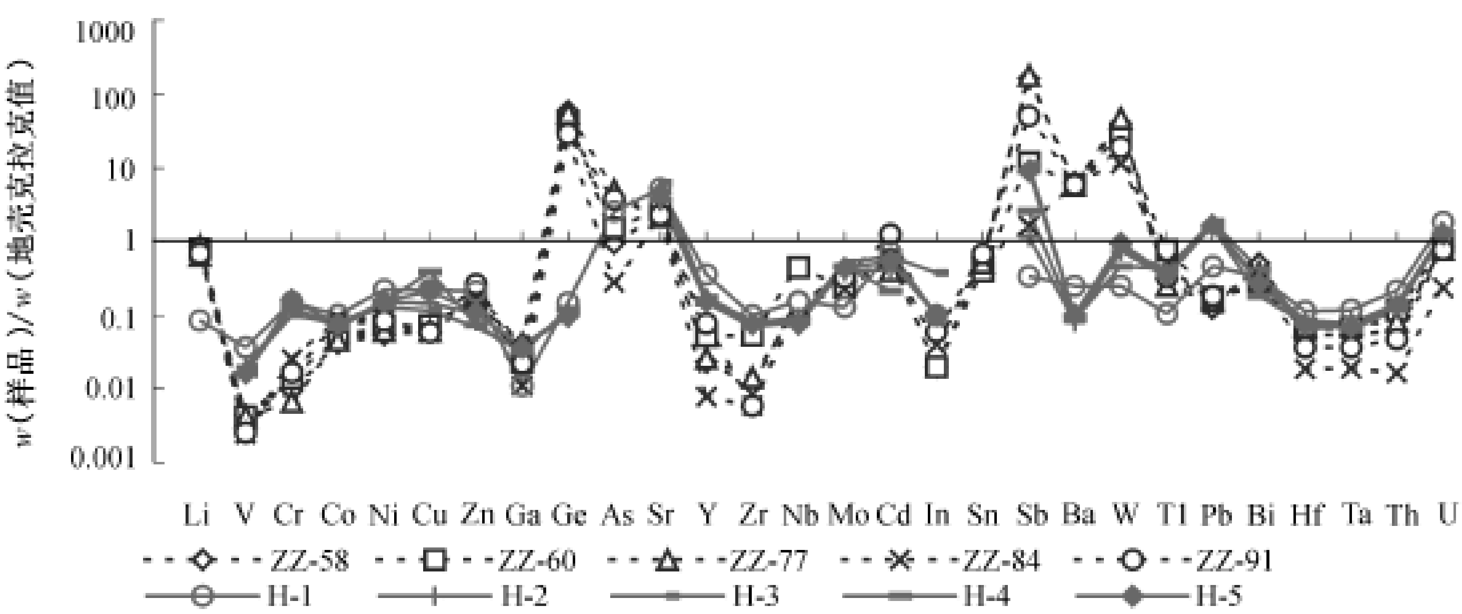


图 5-28　临沧锗矿床含碳硅质灰岩与花溪灰岩微量元素组成对比

al.，1982；张乾等，1992；徐跃通等，1996，1997；李胜荣等，1996；刘家军等，1999；彭军等，2000），而明显区别于正常的水成沉积物（Crerrar et al.，1982）。因此，稀土元素总量低、北美页岩标准化模式向左倾斜、相对富集 HREE 是许多热水沉积物的共性。

利用 ICP-MS 分析了临沧锗矿床中 10 件硅质岩样品和 5 件含碳硅质灰岩的稀土元素含量（由于稀土元素含量很低，重新分析了大多数硅质岩样品，两次分析结果相当接近）。分析结果表明（表 5-19），临沧锗矿床中硅质岩的稀土元素含量很低，稀土总量为 0.200×10^{-6}～3.095×10^{-6}，一般小于 1×10^{-6}；LREE 相对富集，LREE/ HREE 为 2.635～7.615；球粒陨石标准化稀土元素模式向右倾斜，δEu 为 0.452～5.141，δCe 为 0.997～1.174（图 5-29）。临沧锗矿床硅质岩具弱的正 Ce 异常与硅质岩形成于陆相环境一致，Eu 异常的强烈变化可能与沉积环境的频繁更迭所导致沉积体系氧化还原状态变化有关。典型的海相热水沉积硅质岩的稀土元素北美页岩标准化模式向左倾斜，HREE 相对富集，一般具有明显的负 Ce 异常和负 Eu 异常，而临沧锗矿床硅质岩的稀土元素北美页岩标准化模式呈平坦状或向左倾斜，Ce 异常不明显，具明显的 Eu 异常（图 5-30）。

表5-19 临沧锗矿床硅质岩、含碳硅质灰岩的稀土元素含量($w_B/10^{-6}$)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE	LR/HR	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$	δEu	δCe
ZZ-19	0.301	0.589	0.033		0.061	0.006	0.064	0.013	0.068	0.021	0.067	0.014	0.079	0.014									
	0.269	0.574	0.059	0.162	0.076	0.020	0.057	0.009	0.067	0.019	0.063	0.008	0.075	0.013	1.588	1.277	0.311	4.106	2.321	2.030	0.643	0.937	1.016
ZZ-27	0.144	0.253			0.017	0.004	0.014	0.005	0.024	0.002	0.021	0.002	0.013	0.003									
	0.118	0.259	0.026	0.001	0.033	0.010	0.021	0.003	0.020	0.004	0.015	0.001	0.013	0.003	0.648	0.568	0.080	7.101	5.873	2.051	1.367	1.172	1.042
ZZ-38	0.068	0.139	0.012		0.013	0.005	0.013	0.004	0.021	0.005	0.017	0.003	0.027	0.006									
	0.082	0.149	0.011		0.017	0.004	0.018	0.002	0.022	0.005	0.015	0.002	0.032	0.006	0.422	0.320	0.102	3.137	1.658	2.766	0.476	0.705	1.106
ZZ-45	0.220	0.348			0.020	0.003	0.021	0.004	0.027	0.005	0.015	0.004	0.016	0.002	0.810	0.716	0.094	7.615	8.897	6.309	1.111	0.452	1.000
ZZ-57	0.566	1.242	0.096		0.108	0.016	0.104	0.017	0.089	0.018	0.048	0.011	0.061	0.007									
	0.544	1.394	0.141	0.406	0.114	0.024	0.101	0.015	0.087	0.021	0.047	0.009	0.059	0.011	3.095	2.745	0.350	7.844	5.966	2.737	1.449	0.690	1.122
ZZ-61	0.056	0.089			0.002	0.002	0.005	0.002	0.013	0.002	0.014	0.003	0.017	0.002									
	0.032	0.073	0.006		0.015	0.011	0.009	0.002	0.012	0.003	0.006	0.002	0.019	0.003	0.233	0.177	0.056	3.152	1.090	1.224	0.401	2.920	1.174
ZZ-79	0.167	0.275			0.032	0.003	0.013	0.003	0.018	0.004	0.013	0.003	0.015	0.002									
	0.121	0.271	0.029	0.001	0.025	0.013	0.020	0.004	0.023	0.004	0.009	0.001	0.015	0.002	0.649	0.571	0.078	7.323	5.220	2.776	1.128	1.793	1.020
ZZ-81	0.059	0.120	0.009		0.013	0.016	0.015	0.003	0.019	0.005	0.018	0.002	0.019	0.004	0.347	0.262	0.085	3.083	2.009	2.603	0.668	3.534	1.161
ZZ-87	0.259	0.413	0.007		0.003	0.013	0.025	0.005	0.046	0.006	0.020	0.004	0.025	0.006									
	0.129	0.249	0.024	0.007	0.022	0.035	0.027	0.006	0.034	0.006	0.012	0.004	0.025	0.003	0.672	0.555	0.117	4.741	3.339	3.363	0.914	4.430	0.997
ZZ-88	0.030	0.063	0.005		0.009	0.010	0.004	0.002	0.011	0.003	0.013	0.001	0.018	0.003	0.200	0.145	0.055	2.635	1.078	1.912	0.188	5.141	1.147
ZZ-58	0.407	0.499	0.022		0.049	0.024	0.054	0.007	0.063	0.011	0.040	0.004	0.044	0.006	1.367	1.138	0.229	4.969	5.985	4.764	1.038	1.439	1.175
ZZ-60	0.850	1.485	0.121		0.132	0.082	0.118	0.023	0.133	0.032	0.110	0.016	0.117	0.016	3.762	3.197	0.565	5.658	4.701	3.693	0.853	2.027	1.032
ZZ-77	0.433	0.606	0.032		0.039	0.018	0.050	0.009	0.065	0.012	0.044	0.006	0.063	0.013	1.537	1.275	0.262	4.867	4.447	6.368	0.672	1.257	1.147
ZZ-84	0.299	0.339	0.009		0.024	0.035	0.025	0.003	0.017	0.003	0.008	0.002	0.014	0.002	0.841	0.767	0.074	10.368	13.819	7.145	1.511	4.407	1.457
ZZ-91	1.012	1.537	0.112		0.151	0.072	0.175	0.029	0.251	0.050	0.173	0.019	0.111	0.018	4.252	3.426	0.826	4.148	5.899	3.844	1.334	1.366	1.018
S2	0.20	0.30			0.10	0.06		0.08					0.24	0.04	2.224	0.904	1.320	0.685	0.539	1.147	1.084	1.055	0.754
SK94	0.13	0.10		0.04	0.05	0.02		0.01					0.06	0.01	0.629	0.350	0.279	1.253	1.402	1.491	0.885	1.101	0.617
H-1	4.000	7.310	0.840	3.630	0.640	0.169	0.619	0.104	0.712	0.146	0.392	0.066	0.339	0.046	19.013	16.589	2.424	6.844	7.635	3.585	1.545	0.828	0.889
H-2	3.351	7.958	0.716	2.634	0.628	0.144	0.609	0.085	0.557	0.123	0.305	0.038	0.308	0.045	17.501	15.431	2.070	7.455	7.040	3.060	1.673	0.718	1.145
H-3	3.554	8.185	0.805	2.671	0.621	0.132	0.636	0.088	0.660	0.100	0.369	0.058	0.314	0.039	18.232	15.968	2.264	7.053	7.324	3.282	1.714	0.648	1.079
H-4	3.189	7.473	0.692	2.636	0.521	0.107	0.550	0.073	0.455	0.097	0.288	0.038	0.194	0.027	16.340	14.618	1.722	8.489	10.636	3.511	2.399	0.617	1.121
H-5	3.112	7.511	0.740	2.601	0.489	0.150	0.501	0.086	0.429	0.111	0.229	0.038	0.316	0.039	16.352	14.603	1.749	8.349	6.372	3.650	1.342	0.935	1.103
花岗岩	15.40	32.50	4.32	15.70	4.27	0.266	3.19	0.477	2.62	0.442	1.36	0.19	1.55	0.212	82.497	72.46	10.04	7.216	6.429	2.068	1.741	0.222	0.888
陨石	0.34	0.91	0.121	0.64	0.195	0.073	0.26	0.047	0.3	0.078	0.2	0.032	0.22	0.034									

注:空格表示实际未检测出;中国科学院地球化学研究所漆亮、冯家毅在ICP-MS上分析;球粒陨石标准为Wataki(1971)数据,样品编号及说明同表5-2。

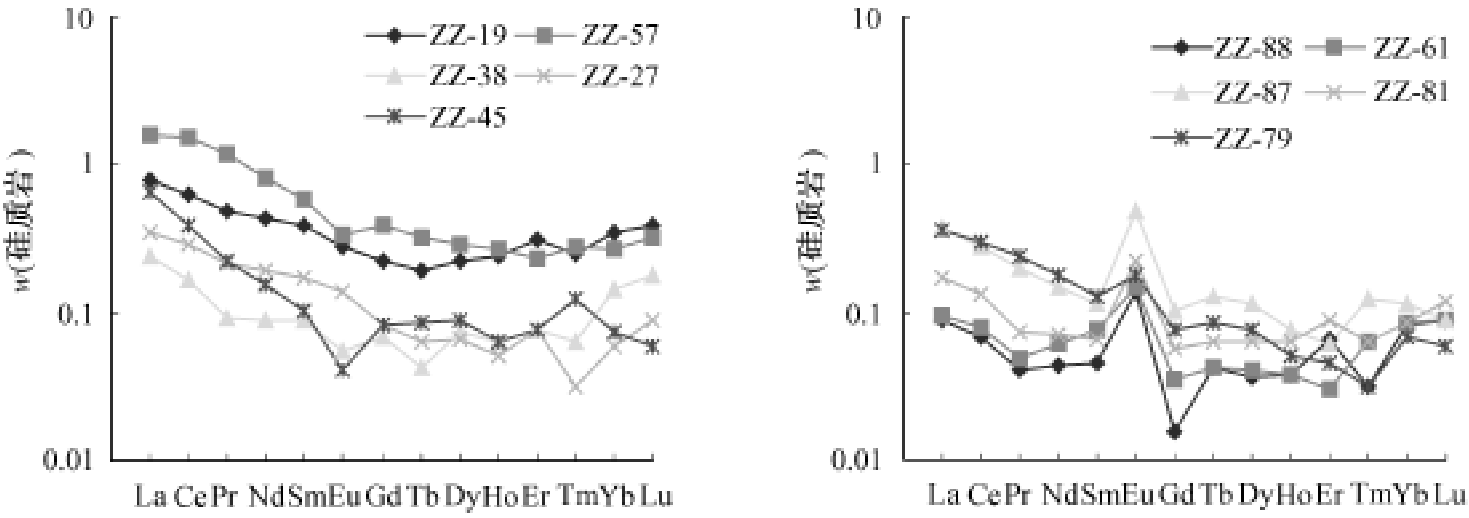


图 5-29　临沧锗矿床硅质岩稀土元素球粒陨石标准化分配模式

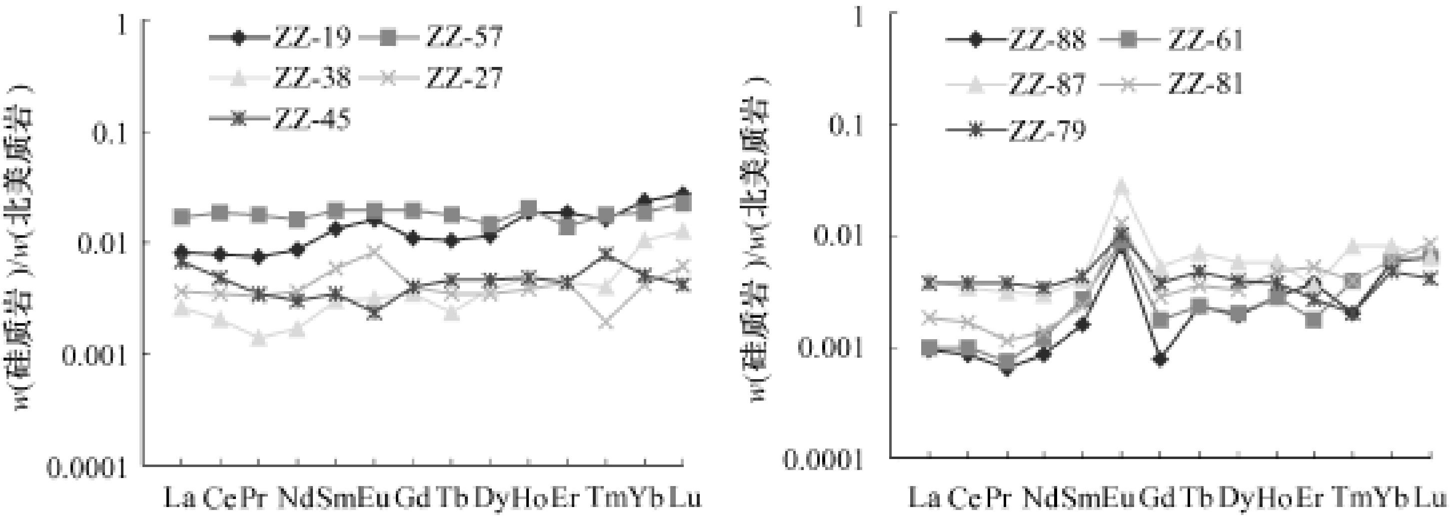


图 5-30　临沧锗矿床硅质岩稀土元素北美页岩标准化分配模式

临沧锗矿床中的含碳硅质灰岩与腾冲钙华的稀土元素总量均很低（$<4.252\times10^{-6}$），**均具有明显的** Eu **正异常，**REE **的北美页岩标准化分配曲线基本一致，呈平坦状或略向左倾；**HREE **分馏程度**（$(Gd/Yb)_N$）**也比较接近**（图 5-31）。**与之明显区别的是，花溪海相灰岩的稀土元素北美页岩标准化分配模式呈平坦状**（图 5-32）。

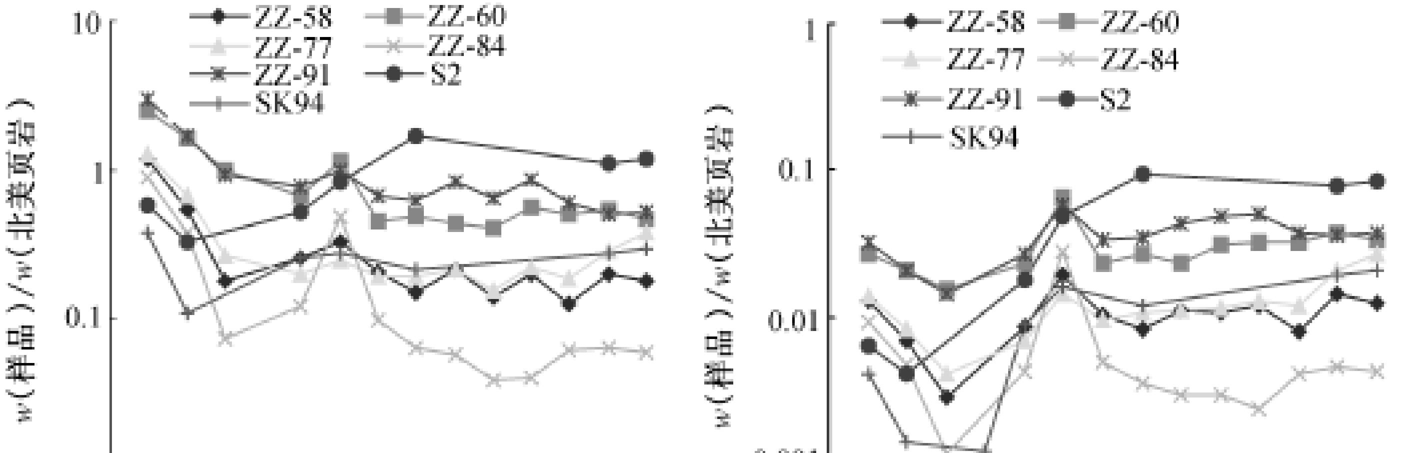


图 5-31　临沧锗矿床含碳硅质灰岩的稀土元素分配模式

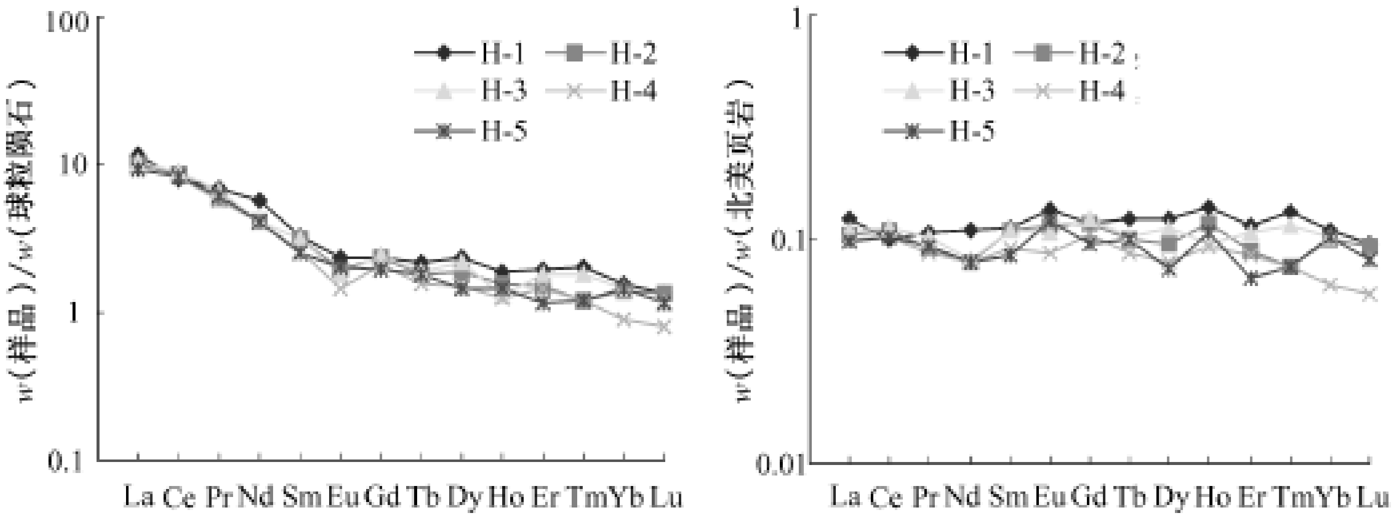


图 5-32　花溪灰岩稀土元素分配模式

临沧锗矿床中的硅质岩、含碳硅质灰岩与基底二云母花岗岩的稀土元素球粒陨石标准化分配模式（图 5-33）基本相似，表明形成硅质岩、含碳硅质灰岩的热水淋滤了基底花岗岩中以离子或副矿物形式存在的稀土元素，稀土元素被迁移和搬运进入沉积盆地，在硅质岩、含碳硅质灰岩的形成过程中被捕获。也就是说，硅质岩、含碳硅质灰岩的稀土元素可能来源于基底的二云母花岗岩。

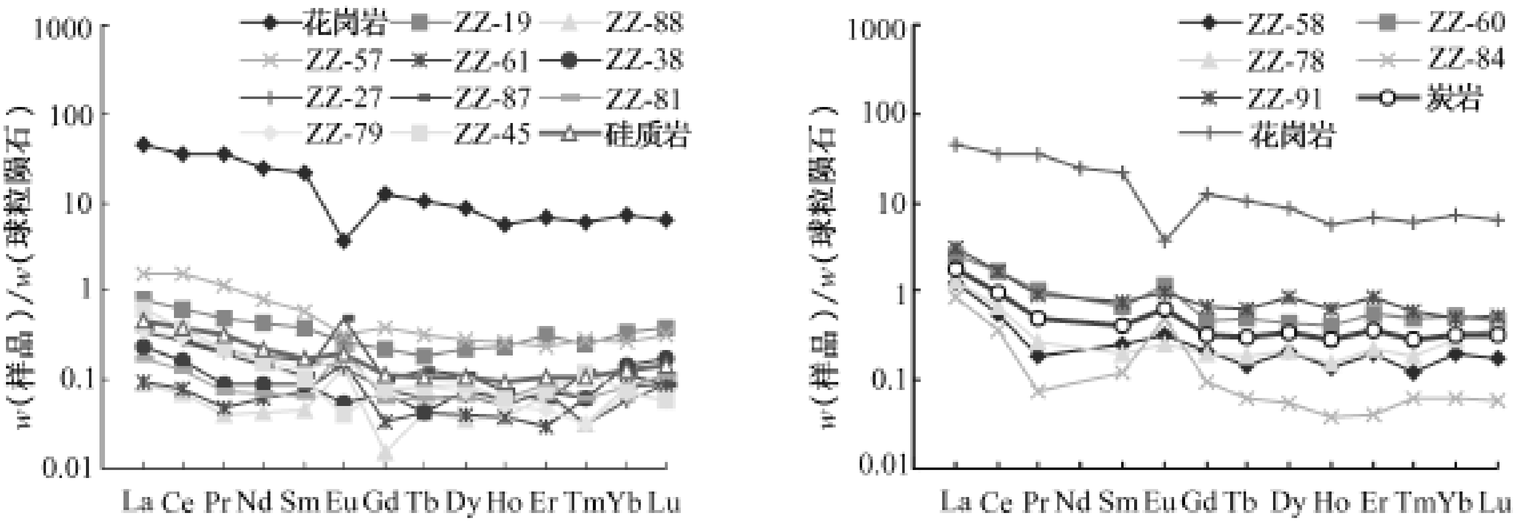


图 5-33　临沧锗矿床热水沉积岩稀土元素的球粒陨石标准化分配模式

（左：硅质岩；右：含碳硅质灰岩）

分别采用 BrF_5 法和 100％磷酸法分析了 10 件硅质岩样品和 3 件含碳硅质灰岩样品的碳、氧同位素组成（表 5-20）。分析结果表明，硅质岩的 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 变化范围为 10.9‰～15.7‰，平均值 13.49‰。与火山成因硅质岩的 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值（1.9‰～5.2‰，3.3‰～12.4‰）存在明显差异，但与热泉硅华中的 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值为 12.2‰～23.6‰（Clayton，1986）比较接近，表明临沧锗矿床硅质岩属热水沉积成因。

临沧锗矿 3 件含碳硅质灰岩碳、氧同位素分析结果表明，$\delta^{13}C_{PDB}$ 为 6.1‰～6.9‰，$\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 18.0‰～18.7‰。与龙门山现代温泉水及钙华的碳、氧同位素组成比较接近（表 5-20）。在不同成因和不同环境碳酸岩的碳同位素图解（图 5-34）中，临沧锗矿含碳硅质灰岩的碳同位素组成与热水环境下的钙华（如美国黄石公园的新、老钙华）基本相似，说明临沧锗矿的含碳硅质灰岩形成于热水环境。

表 5-20 临沧锗矿硅质岩、含碳硅质灰岩的碳、氧同位素组成

样品	样号	$\delta^{18}O_{SMOW}$/‰	样品	样号	$\delta^{13}C_{PDB}$/‰	$\delta^{18}O_{SMOW}$/‰
硅质岩	ZZ-19	13.9	含碳硅质灰岩	ZZ-58	6.1	18.0
	ZZ-27	13.8		ZZ-77	6.5	18.6
	ZZ-38	13.6		ZZ-84	6.9	18.7
	ZZ-45	10.9	龙门山现代钙华	LMS-1	6.336	17.34
	ZZ-57	13.3		LMS-2	6.140	18.22
	ZZ-61	15.7		LMS-3	5.637	16.22
	ZZ-74	12.6	龙门山现代温泉	LMS-4	5.928	16.95
	ZZ-79	14.3				
	ZZ-81	13.3				
	ZZ-87	13.5				
	ZZ-89	13.6				

注：质谱仪型号：MAT 251 EM，由地科院矿床地质研究所测试；龙门山分析数据据王国芝（2000 资料），水温 32℃。

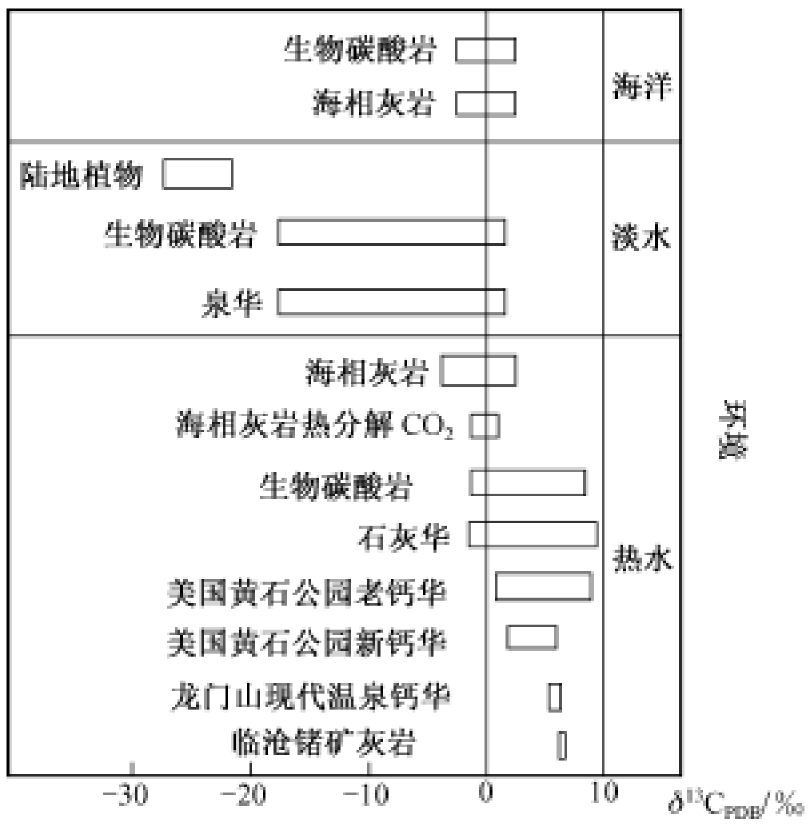


图 5-34 不同成因和不同环境的碳酸盐岩的碳同位素组成

综上所述，从地质特征、岩石化学、微量元素、稀土元素和碳氧同位素的研究可以看出，临沧锗矿中的层状硅质岩和薄层含碳硅质灰岩与热水沉积物的地球化学特征非常相似，说明本区的层状硅质岩和薄层含碳硅质灰岩属热水沉积成因，其微量元素和稀土元素来自于盆地基底的二云母花岗岩。热水活动与煤层的形成时间大致相同。

第三节 锗的存在形式与元素有机/无机结合状态

长期以来，锗在煤中的赋存状态一直是煤中锗研究的重点。主要包括以下几种常用的方法：①锗含量与煤灰分产率的直接测定（刘英俊等，1984；Mukherjee et al.，1988，1992）；②重液分离（张淑苓，1987；Поваренных，1995；庄汉平，1996）；③粒度分析（张淑苓等，1988）；④腐殖酸或腐殖体/全煤锗含量分析（张淑苓等，1987；庄汉平等，

1998)；⑤逐级化学提取法（张淑苓，1987）；⑥微束分析（张淑苓，1987；庄汉平，1996；Поваренных，1995；戚华文，2002）；⑦红外光谱分析（庄汉平，1996；戚华文，2002）。本节利用三种不同的方法对临沧超大型锗矿床褐煤中锗的存在形式进行了研究，此外利用腐殖体/全煤锗含量分析的方法初步探讨了不同微量元素的有机/无机结合状态。

一、重液分离

选取三件代表性的样品（表5-21）粉碎（100目）后，用$CHCl_3$抽提，所得可溶有机质（氯仿沥青"A"）经处理后用比色法测定其中锗含量。将上述用$CHCl_3$抽提过的样品干

表5-21　用于重液分选分析样品基本特征

样　号	岩　性	有机碳/%	锗含量/10^{-6}
95-T-1	矿化褐煤	69.88	142.8
95-T-2	矿化褐煤	60.59	92.7
95-T-3	未矿化褐煤	68.40	<0.3

燥后，称取5.0000±0.0050g样品，装在聚四氟乙烯离心管中，在标定比重的重液中充分搅拌。重液由CH_2Cl_2、$CHCl_3$和$CHBr_3$配制，由精密比重计标定，重液比重实测值相对理论值误差<0.5%，为防止分离过程中不同的有机溶剂差异挥发而改变比重，整个实验过程在密封的离心管中进行。样品经高速离心（3000转/min）30min后，开启离心管，取出浮起部分，沉淀物依次用更大比重的重液分选，取出的上浮煤岩组分并在恒重过的定量滤纸上自然干燥，恒重后，用差减法求出该组的重量。分选完毕后将各组分恒重，并分成3份，1份制作薄片在显微镜下鉴定其组成，1份用比色法测锗含量，对于重组分第3份作XRD分析，鉴定其无机矿物组成。

可溶有机质（氯仿沥青"A"）分析结果表明矿化褐煤中可溶有机质的含锗量是很低的，约占样品总含锗的0.485%（95-T-2）和0.793%（95-T-1），未矿化的低锗煤的可溶有机质中未检出锗。用UV3000紫外光谱检测氯仿沥青"A"，其中未发现锗的卟啉化合物（庄汉平等，1998）。

褐煤重液分离结果及每组分中锗含量如表5-22和图5-35。

表5-22　煤岩组分重液分离结果

密度范围/g.cm^{-3}	95-T-1			95-T-2			95-T-3		
	编号	组分重量 g	锗含量 10^{-6}	编号	组分重量 g	锗含量 10^{-6}	编号	组分重量 g	锗含量 10^{-6}
<1.350	S-1	0.5053	161.24	S-3	0.0260	153.40	S-2	0.0824	
1.350～1.390	S-4	0.3498	142.19	S-6	0.0480	82.90	S-5	2.4470	
1.390～1.420	S-7	0.0574	190.59	T-1	0.2095	131.70		2.2606	
1.420～1.480	T-2	0.8832	198.49	T-4	1.2343	99.20	S-8	0.1476	
1.480～1.550	T-5	2.0652	125.39	T-7	2.2139	94.19	T-3	0.0939	
1.550～1.600	T-8	0.8952	99.50	T-10	0.4551	51.50	T-6	0.0272	
1.600～1.650	V-1	0.1581	75.70	V-3	0.2267	52.70	T-9	0.0480	
1.650～1.700	V-4[a)]	0.0810	53.50	V-5	0.2240	74.90	V-2[b)]		
1.700～1.750				V-6	0.1415	57.00			
1.750～1.800				V-7	0.0881	124.30			
>1.800				V-8	0.3020	24.20			
重量回收率		99.92%			103.38%			102.13%	
锗回收率		95.54%			96.00%				

a）密度>1.650g/cm^{3}的组分，b）为密度>1.600g/cm^{3}的组分。

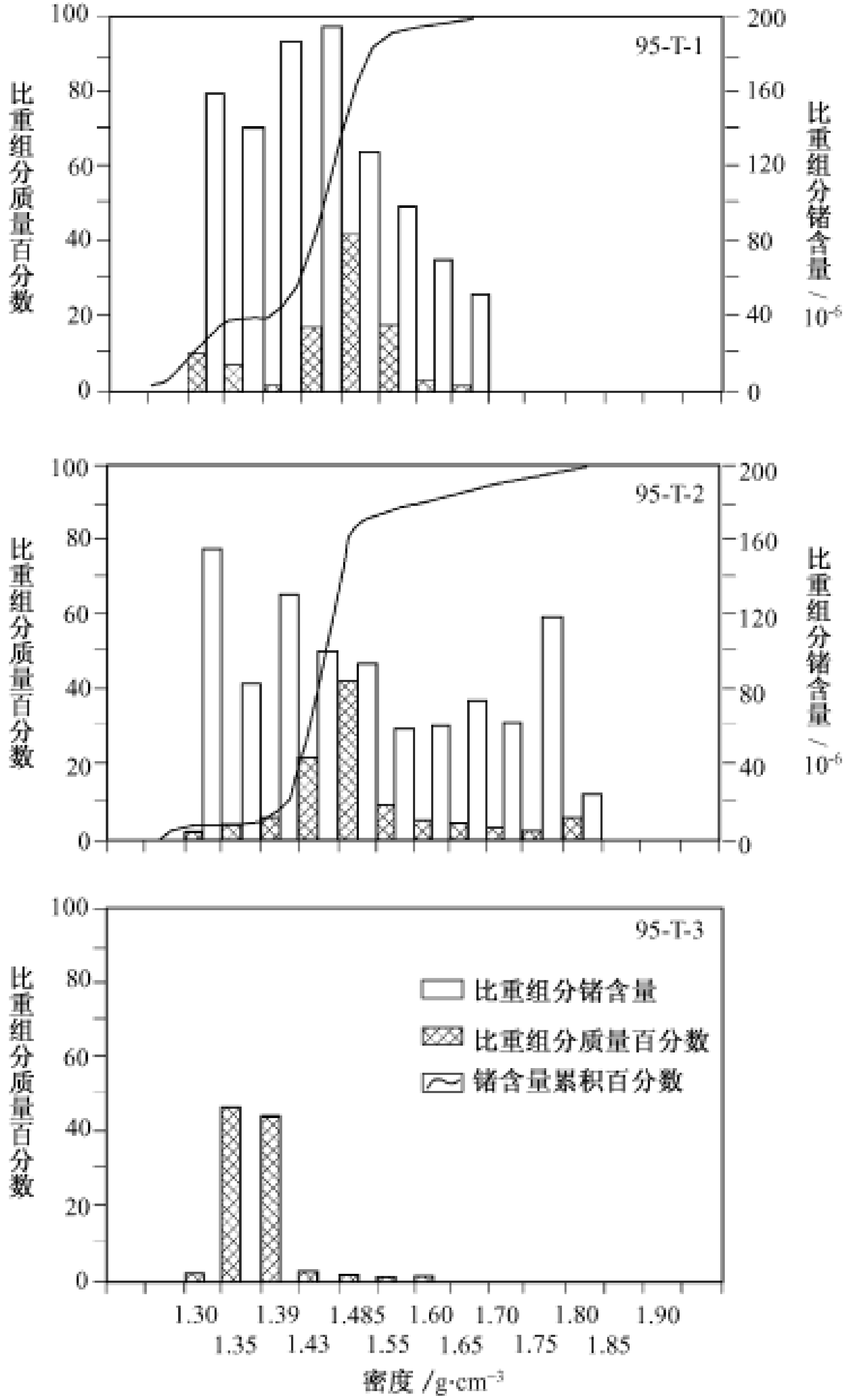


图 5-35　锗在不同煤岩组分中的分配

图5-35**表示，矿化褐煤密度分布范围比未矿化褐煤要宽，矿化褐煤密度范围主要分布在**1.420～1.600g/cm^3，**如** 95-T-1 **号样品，此密度范围组分的质量占总样重的** 76.94%，95-T-2 **占** 75.51%。**镜下鉴定表明，此区间组分主要由团块腐殖体组成。未矿化褐煤**（95-T-3）**密度组分集中分布在** 1.350～1.420g/cm^3 **区间，占总样重的** 92.19%，**主要由木质体和碎屑腐殖体组成。在矿化褐煤** 95-T-1 **中，密度** < 1.390g/cm^3 **的轻组分占总样重的** 17.11%，**这些较轻的煤岩组分主要由树脂体、孢子体、藻类体和菌类体组成，约占** 40%，**其余** 60% **为腐殖体。在** 95-T-2 **中，轻组分占样品总样重** 5.48%，**未矿化褐煤**（95-T-3）**中仅占** 1.60%。

无机矿物基本上出现在密度＞1.600g/cm³的组分中，经XRD分析，密度越大，其中的无机矿物含量越高。无机矿物中以石英、粘土矿物和黄铁矿为主，其次为斜长石，偶见磁铁矿，还检出石膏和黄铁钾矾等表生氧化矿物。

对于不同的矿化褐煤，锗在密度组分中的分布不一样，95-T-1基本上呈正态分布，最大锗丰度与含量最多的密度组分一致，表明团块腐殖体中锗含量最高。由藻类体等组成的轻质组分中锗含量也较高，表明藻类等低等生物有很强的富集锗的能力。无机矿物中锗的含量明显低于有机组分。95-T-2锗含量分布比较分散，团块腐殖体、轻质组分和由无机矿物组成的高密度组分中锗含量均较高。经XRD分析，高密度组分V-3中约60%为无机矿物，V-5中约50%，V-6中约40%为无机矿物，V-7和V-8基本上由无机矿物组成。

锗含量的累积百分数统计结果（图5-36）表明，95-T-1煤样中的锗主要由两部分构成，其一是密度＜1.420g/cm³的轻质组分贡献20.83%的锗，若以类脂体等较轻的煤岩

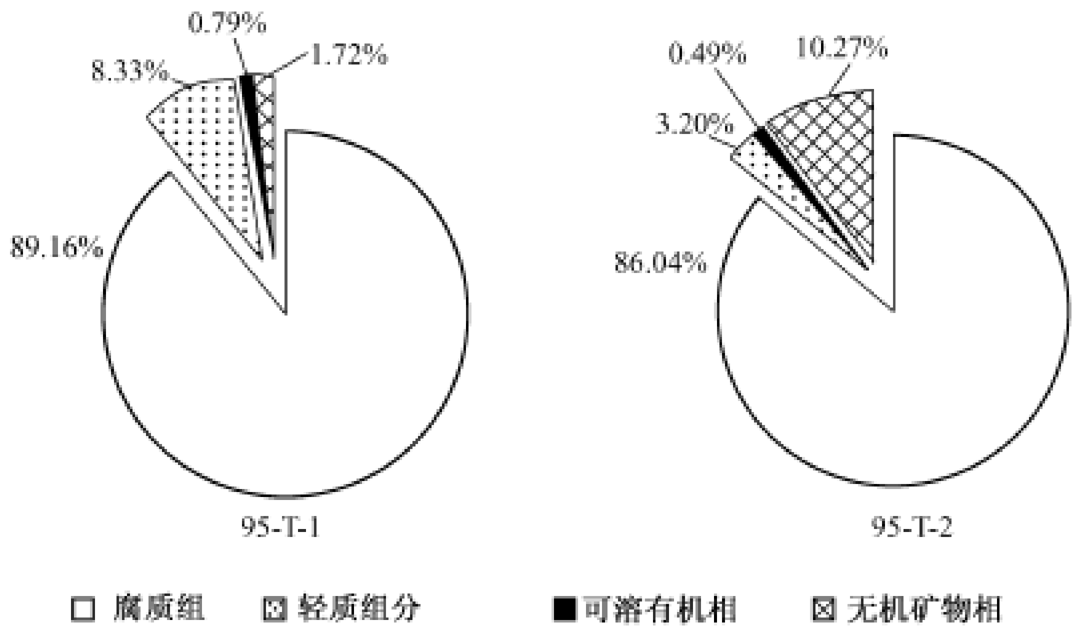


图5-36　褐煤不同组分中锗所占的百分数

组分（包括类脂体、藻类体、菌类体和孢子体等）占轻密度组分的40%计算，类脂体等提供了8.33%的锗；其二是密度为1.420～1.600g/cm³的团块腐殖体，其中的锗占总量的89.16%。密度＞1.600g/cm³的重组分中锗仅占总量的2.45%，按统计的无机矿物重量百分数计算，无机矿物提供了1.72%的锗。

与95-T-1相比，矿化褐煤95-T-2中类脂体等对锗总量的贡献小一些，约为3.20%。锗仍然主要富集在团块腐植体中，占总量的86.04%；无机矿物贡献了10.27%的锗。

总之，临沧锗矿矿化褐煤中锗主要富集在腐殖体（尤其是团块腐殖体）中，这部分锗占总量的86.04%～89.16%，其次是轻质体组分（占锗3.20%～8.33%）和无机矿物（占总锗量的1.71%～10.27%），可溶有机质（氯仿沥青A）中，锗仅占很小一部分，约0.49%～0.79%。

二、微束分析

采用电子探针直接对褐煤光片进行分析，经过仔细逐行扫描没有发现锗的独立矿物，锗十分均匀地分布在整个褐煤中，也没有发现锗含量＞1%的富集区。

临沧褐煤中发育有丰富的黄铁矿，但无论是成岩期形成球状集合体黄铁矿还是后期热

液成因的八面体黄铁矿，其中锗含量均 < 1%（表 5-23）。扫描分析也表明，石英等无机物中基本上不含锗。总之，在本研究中没有检出锗的独立矿物，锗均匀地分布于褐煤各组分中。

表 5-23　褐煤中黄铁矿电子探针分析结果

序 号	样 号	分析矿物及产状	Fe/ %	S/ %	Ge/ %
95 - 06	ZK8 - 8	黄铁矿球状集合体	50.9620	49.0380	0
95 - 07	ZK8 - 8	黄铁矿球状集合体	57.6996	42.3004	0
95 - 08	ZK8 - 8	黄铁矿球状集合体	31.0499	68.9203	0.0298
95 - 09	ZK8 - 10	浸染状八面体黄铁矿	38.5331	61.4614	0.0055
85 - 10	ZK8 - 10	浸染状八面体黄铁矿	38.5243	61.4757	0
95 - 11	ZK8 - 10	浸染状八面体黄铁矿	39.0312	60.9597	0.0091

和电子探针分析相比，质子探针有更低的检测限（1×10^{-6}），而且可以提供微量元素的原始状态的分布图（zou D，etal，1995；王奎任，1991；王奎任等，1994）。选取富锗矿化褐煤 ZK8 - 8（锗含量 1470×10^{-6}）进行 Ge 元素的分布状态扫描，始终没有发现锗的富集区，与电探针分析结果是一致的，表明锗可能不是以独立矿物形式存在。对于锗的存在形式更详细的研究，还需要证实是以离子吸附，还是以微粒物质存在。

对成岩期形成的球状集合体黄铁矿出现的微区进行 PIXE 定量分析，从 PIXE 谱图（图 5-37）上可以读出该微区内含量较高的元素有 Al、Si、Cl、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、

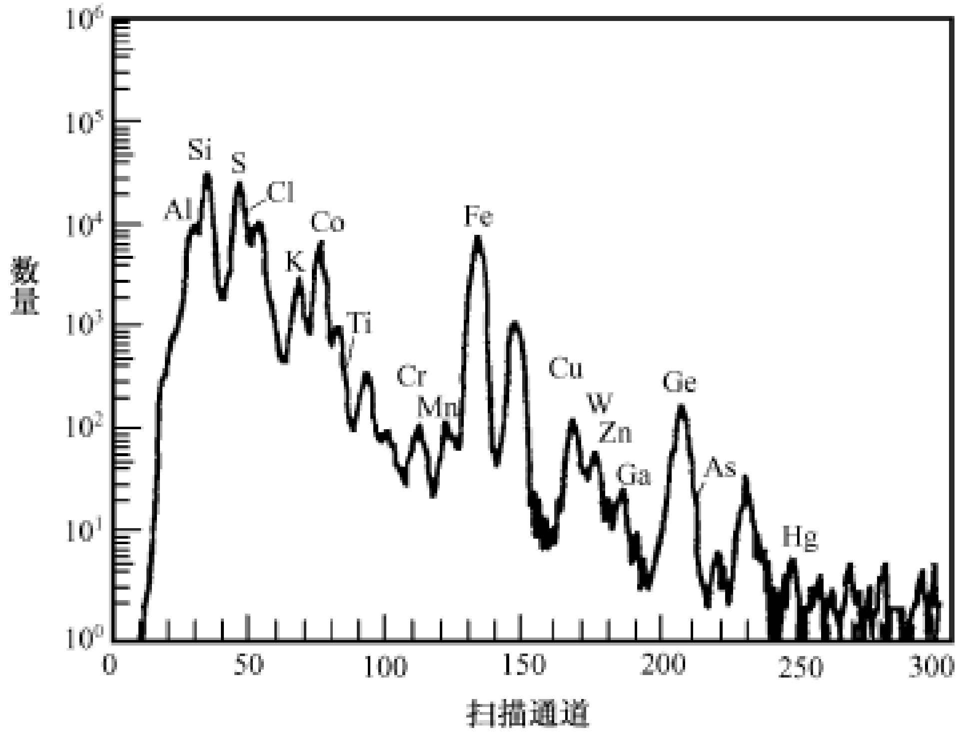


图 5-37　褐煤中球状集合体黄铁矿微区的 PIXE 图

W、Zn、Ga、Ge 和 Hg。归一法计算表明，除了 C、H、O、N 和 Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、Fe 等造岩元素外，最大富集程度的元素是 Ge，其次是 W 和 Cu，再次是 Cr、As、Ga 和 Zn。但元素分布图则清楚地表明，Ge 既没有在黄铁矿中，也没有在硅酸盐矿物中形成富集区，而是接近均匀地在整个微区分布。结合重液分析实验结果，可以认为造成微区内 Ge 的富集主要还是由褐煤有机质引起的。这与没有黄铁矿出现的 PIXE 分析结果是一致

的，即在没有黄铁矿出现的微区内，Ge 也是相对于其他微量元素中最富集的元素。与 Ge 具有相似分布的还有 Ga 和 Se，而 As、Cu、Zn、Ba 则与黄铁矿关系密切。此外，后期热液成因的八面体黄铁矿微区 PIXE 分析结果与上述十分相似，也没有形成 Ge 的富集区。

利用 JEM - 2000FXⅡ型透射电镜对含矿煤（样号：ZZ - 52）的详细观察发现，含矿煤中的物质组成以腐殖体为主，主要的无机矿物包括黄铁矿、高岭石、伊利石、石英及少量的石膏、含铁矿物。腐殖体呈团块状、絮状。腐殖体颗粒表面凹凸不平，凹坑部分表现为暗色区域，其形态十分类似“独立矿物”，但能谱分析表明其成分与浅色区域成分完全相同，均主要由 C、O、Si、Al、S、Ca、Ge 等组成。黄铁矿呈胶状、四面体或不规则状。高岭石呈长柱状、假六方状和板状。伊利石呈板状。石英的晶形较为完整。石膏呈板状，解理发育。含铁矿物呈不规则的集合体状。未见锗的独立矿物。高锗煤中腐殖体及不同无机矿物的能谱分析（图 5-38）表明，锗主要赋存在腐殖体中，无机矿物（黄铁矿、高岭石、伊利石、石膏及含铁矿物）中基本不含锗。

三、红外光谱研究

如前所述，锗主要富集在腐殖体中，但锗与煤中有机质（腐殖酸等）具体的结合形式长期以来一直争论不休。在研究煤的化学组成和结构方面，由于煤的组成复杂，分离比较困难，采取一般的化学分析方法已不能满足需要，更多地应用近代物理学的方法，例如红外光谱、电子顺磁共振波谱、X 射线衍射、差热与热重分析等。由于红外光谱法分析具有谱线特征性好、分析时间短、耗样量少、不破坏样品、制样简便等优点，在地质研究领域得到广泛应用。煤中不同类型的官能团具有其特征的红外吸收光谱峰，因此，根据对红外光谱谱图中吸收带的分析，可以了解煤中有机质的化学结构及其变化，进而可分析煤的物质组成特征（韩德馨等，1995）。

取 KBr 载体约 100mg，置于玛瑙研钵中，加入少许低温烘干的原煤（样品与载体的质量比为 1∶100），充分磨细，混合均匀，装模，将装好样品粉末的模具置于压片机上抽真空 2min，然后加压至 9000N/ cm^2，受压 12min，把样品压制成 0.1～1.0mm 厚的透明薄片，用样品架固定薄片，置于红外光谱仪的样品室进行测试。分析仪器：傅里叶变换 Nicolet Magna - IR™Spectrometer 750；扫描范围：4000～400cm^{-1}；分辨率：4cm^{-1}；扫描次数：32 次（取平均值）。

临沧锗矿床中含矿煤和无矿煤的红外光谱图如图 5-40 所示，不同频率的特征峰代表不同的特征官能团。吸收峰的峰高与官能团的含量呈正比，红外光谱图还可以半定量地解释一些系统的变化规律。表 5-24 列出了分析样品的锗含量及特征峰高的统计值。利用 Ominic系统提供的统计软件统计特征吸收峰的峰高的具体方法：用切线连接峰底作为基线，过峰顶作平行于纵轴的直线与基线相交，交点与峰顶之间的线段长度为峰高。

从图 5-39、图 5-40 中可以看出，临沧锗矿床褐煤中主要存在三种类型官能团的特征吸收峰：①脂肪族结构的吸收峰，主要有 720cm^{-1}、1376cm^{-1}、1458cm^{-1}、2852cm^{-1}、2922cm^{-1}；②芳香族结构吸收峰，主要有 750、810、870、1500、1600；③含氧官能团吸收峰，主要有 950、1084、1112、1152、1243、1321、1680、3422。笔者选取 3 个红外光谱参数：I_{al} = （2852cm^{-1} + 2922cm^{-1}）、I_{ar} = 1618cm^{-1}、I_{og} = （1165cm^{-1} + 1093cm^{-1} + 1034cm^{-1} + 1011cm^{-1}）分别表征脂肪烃、芳香烃和含氧官能团的多少。

从图 5-41 中可以看出，I_{al}、I_{ar}、I_{og}与煤中锗含量呈负相关，与 $R_{o,max}$ 关系不明显。这

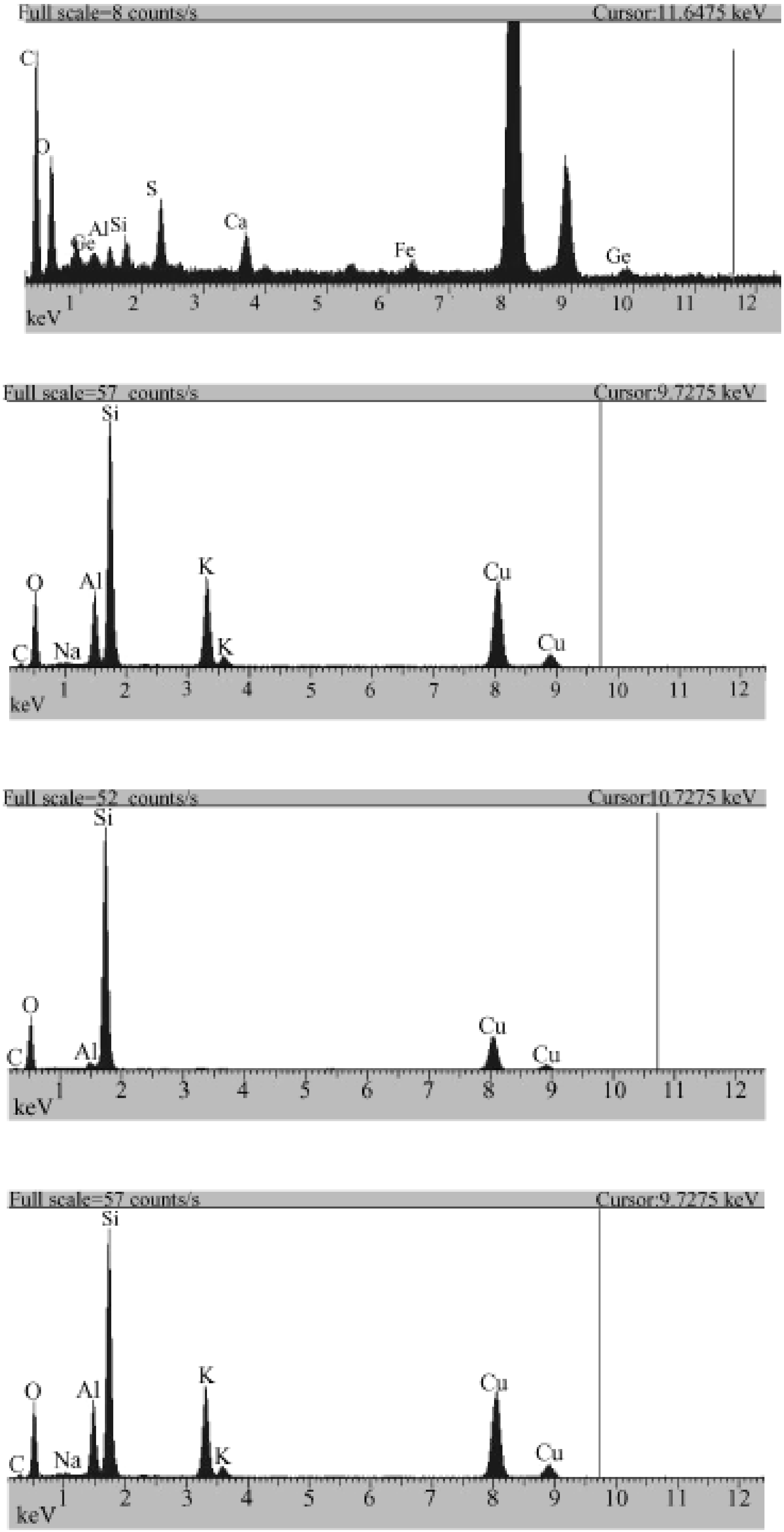


图 5 - 38　临沧锗矿床高锗煤中腐殖体和不同矿物相的能谱图

表明，临沧锗矿床褐煤中官能团含量的降低，并不受温度的制约，可能主要是由于锗矿化所导致，即锗与这些官能团之间形成稳定的配合物导致煤中官能团含量降低。

Molley and Zukerman（1983）详细研究了 Ge 与一些非金属元素的成键能力，结果表明，Ge 可以与 H、C、O、N 等 14 种非金属元素形成共价键，共价键的稳定性取决于共价半径(r)以及成键两元素之间电负性的差值(ΔEn)，r越小，ΔEn越大，成键能力越强。因

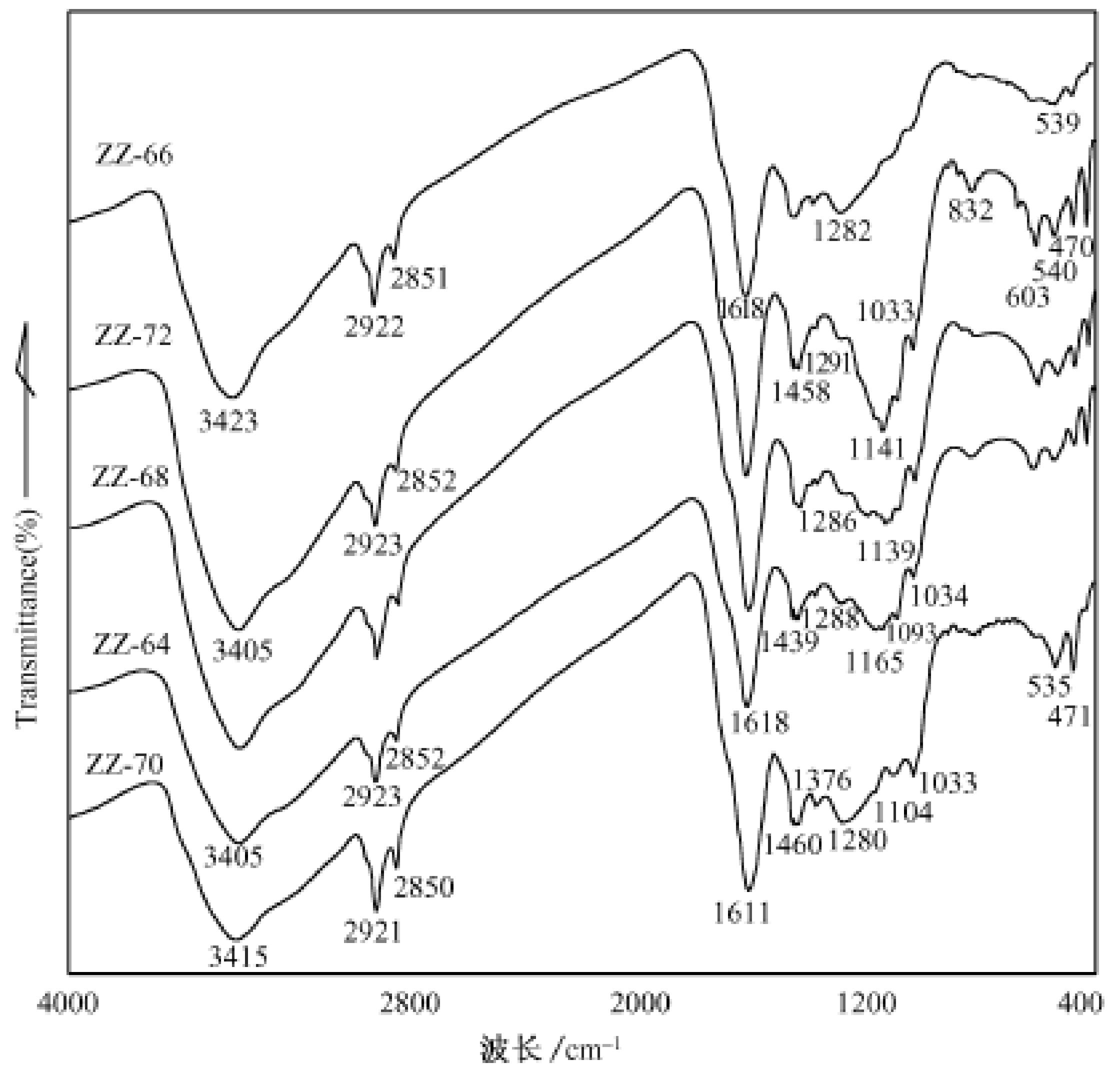


图 5-39　无矿煤的红外光谱

表 5-24　临沧锗矿床褐煤的红外光谱特征吸收峰统计结果

	锗含量 10^{-6}	吸收峰位置（cm^{-1}）		I_{al}	I_{ar}	吸收峰位置（cm^{-1}）				I_{og}
		2922	2852		1618	1165	1093	1034	1011	
ZZ - 9	49.419	4.804	3.159	7.963	11.955	9.131	18.266	9.507	7.224	44.128
DZ - 4	78.685	4.566	2.794	5.561	14.131	8.807	8.463	6.315	4.767	28.352
DZ - 5	132.484	3.293	2.268	9.958	11.420	7.323	7.901	7.628	6.344	29.196
ZZ - 12	270.578	4.924	2.951	4.335	15.875	8.156	8.026	4.916	3.571	24.669
ZZ - 6	426.844	4.272	2.553	5.503	12.646	9.476	17.978	7.420	5.053	39.927
DZ - 6	927.142	2.980	1.804	8.075	9.943	4.985	5.367	5.387	4.632	20.371
ZZ - 46	1147.362	6.096	3.862	7.360	11.916	5.480	6.054	4.826	3.969	20.329
ZZ - 22	2104.419	4.778	3.297	4.784	13.954	6.681	6.048	7.643	6.478	26.850
ZZ - 48	2509.885	2.754	1.581	6.825	7.383	5.374	6.778	4.557	3.220	19.929
ZZ - 52	2522.906	3.304	2.199	7.875	10.117	5.010	5.113	5.176	4.197	19.496
平均	1016.972	4.177	2.647	6.824	11.934	7.042	8.999	6.338	4.946	27.325
ZZ - 64	0.690	3.915	2.362	6.277	10.879	8.749	8.913	6.940	5.661	30.263
ZZ - 66	0.548	4.983	3.000	7.983	11.096	4.709	3.876	3.055	2.129	13.769
ZZ - 68	0.781	4.472	2.934	7.406	14.17	9.630	10.005	8.752	6.779	35.166
ZZ - 70	0.664	5.781	4.247	10.028	12.886	7.266	6.960	7.931	6.518	28.675
ZZ - 72	0.535	3.437	2.536	5.973	14.489	6.574	13.095	10.568	7.953	38.190
平均	0.644	4.518	3.016	7.533	12.704	7.386	8.570	7.449	5.808	29.213

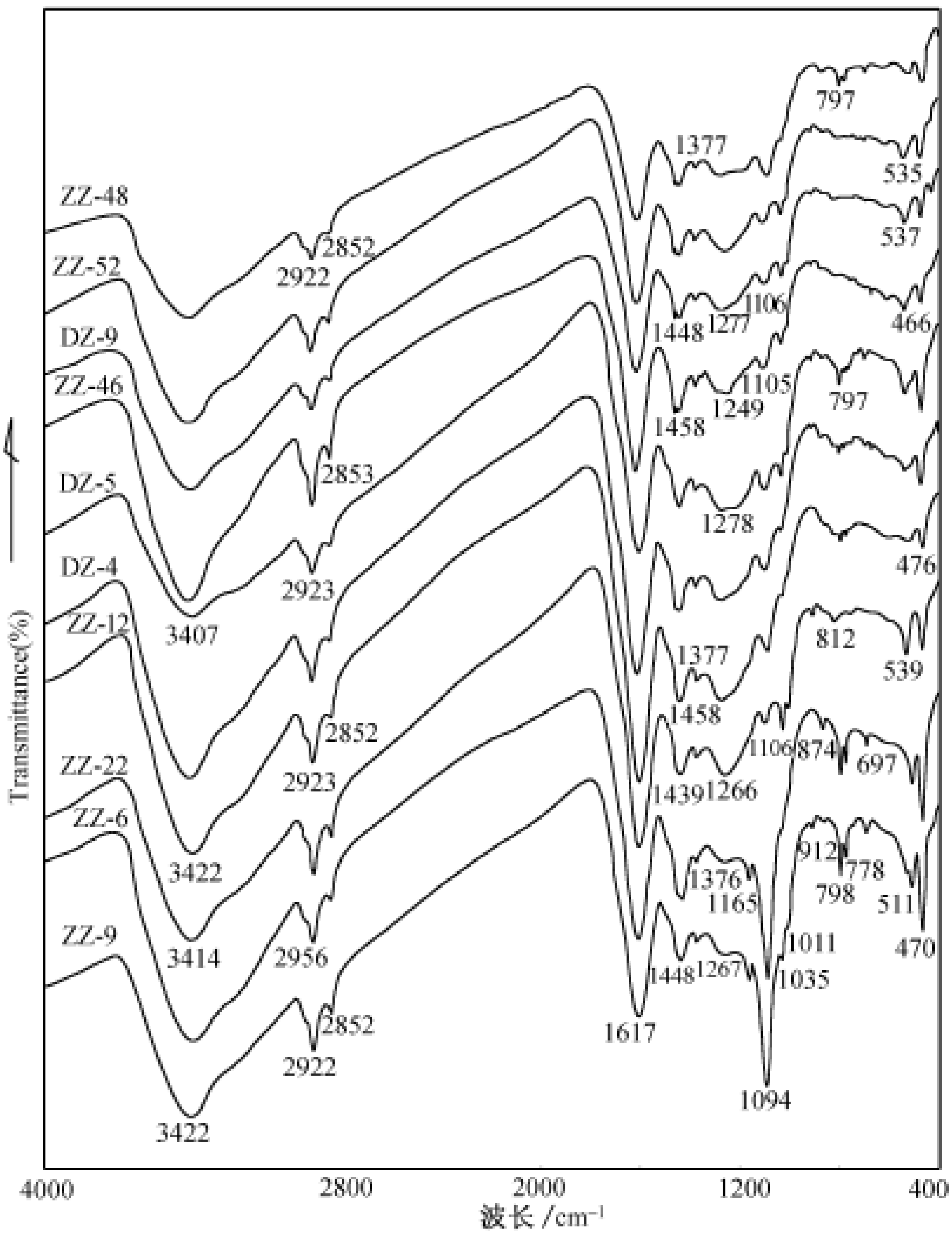


图 5-40 含矿煤的红外光谱

此，可以用 $100 \cdot \Delta En/r$ 来表示元素与锗的成键能力，$100 \cdot \Delta En/r$ 越大，元素越易与 Ge 形成共价键。理论计算结果表明，F、O、N、Cl 是与 Ge 成键能力最强的元素，其次为 C、S、I、Se（表 5 - 25）。此外，H 与 Ge 也易形成共价键，例如 Lewis et al.（1985）发现河流的入海口或海湾中有甲基锗（methylgermanium）和二甲基锗（di-methylgermanium）存在，其化学性质相当稳定。因此，H 也是与 Ge 成键能力最强的元素之一。

腐殖体的能谱分析表明其主要由 C、O、Si、Al、S、Ca、Ge 等组成，F、Cl、I、Se 数量较少。此外，煤中锗含量与 N 含量呈明显负相关（图 5-42）。因此，临沧锗矿床褐煤中与锗成键的元素可能主要是 O、N、C、S 和 H。随着煤中锗的矿化，I_{al}、I_{ar} 和 I_{og} 降低的程度是有差别的（图 5-39），其降低程度依次为 $I_{og} > I_{ar} > I_{al}$，说明煤中锗主要与饱和含氧官能团（醚、醇等），其次与不饱和含氧基团（羧基、醌基等）及烯、芳环和多芳香环的 O、C、N、H 等形成共价键，构成有机配合物。

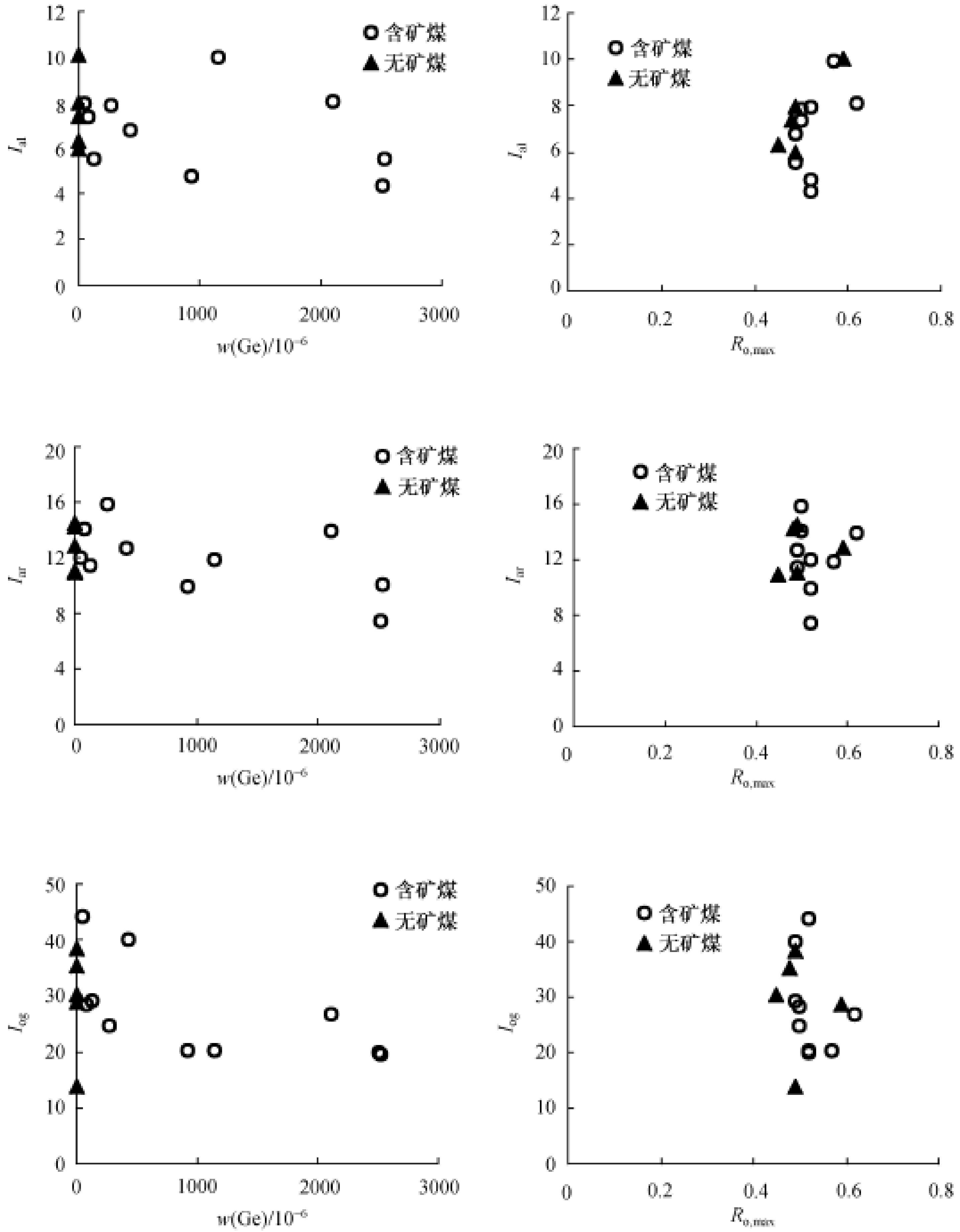


图 5-41　临沧锗矿床褐煤中 I_{al}、I_{ar}、I_{og} 与煤中锗含量、$R_{o,max}$ 的关系

表 5-25　元素与锗的成键能力

元素	Ge - 元素的键长 r (10^{-10}m)	电负性	ΔEn	$100 \cdot \Delta En/r$
H	1.531			
C	1.890～1.949	2.5	0.7	36.46
N	2.19～2.24	3.0	1.2	54.18
P	2.322	2.1	0.3	12.92
Bi	2.739	1.9	0.1	3.65
Pt	2.466	2.2	0.4	16.22
O	1.71～1.86	3.5	1.7	95.24
S	2.22～2.26	2.5	0.7	31.25
Se	2.737	2.4	0.6	21.92
F	1.714～1.751	4.0	2.2	126.95
Cl	2.111～2.170	3.0	1.2	56.06
Br	2.276～2.323	2.8	1.0	43.49
I	2.559	2.5	0.7	27.35

(据庄汉平，1996)

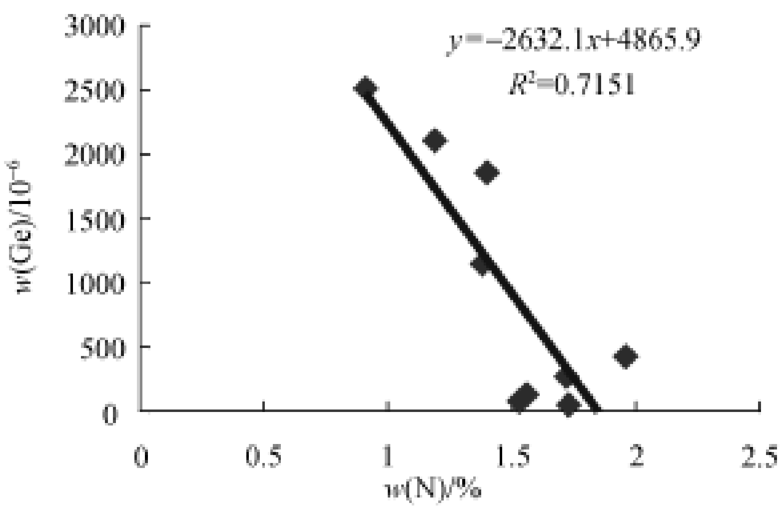


图 5-42　临沧锗矿床含矿煤中 w(N) - w(Ge) 关系

四、元素的有机/无机结合状态

取新鲜褐煤岩心样品，分为两部分。一部分粉碎至 < 200 目，作原煤中子活化分析；另一部分轻轻压碎至直径为 0.5～2mm，然后在双目显微镜下初步挑选出腐殖体颗粒在稀盐酸中浸泡 12h，蒸馏水冲洗干净后干燥，然后用 $CHCl_3$浸泡 24h，干燥后再在双目镜下挑选出表面无杂物、棱角及边缘无颗粒吸附、颗粒较规整的腐殖体，选取其中少部分用 502 胶水制成光片，在 MPV3 显微光度计上观察，没有无机矿物和有机物碎屑粘附者，则为合格，将纯化后的腐殖体粉碎至 < 200 目，作中子活化分析。

中子活化分析在中国原子能科学研究院 15MW 重水型研究反应堆上进行，反应条件：HPGe 探测器 (Canberra，25%，2.0keV)，重水反射层孔道 ($_{th}$ = 5×10^{13} n.cm^{-2}.s^{-1})，辐照时间为 6h，As，Ba，Br，Ca，K，Na，La，Lu，Sb，Sm，U，W，Yb 等元素衰变时间为 7～12d，测量时间为 1500s，Ce，Co，Cr，Cs，Eu，Fe，Hf，Rb，Sc，Sr，Ta，Tb，Th，Zn 等元素衰变时间为 30d，测量时间为 3000s。

中子活化分析所用的 4 个样品及其有机地球化学特征如表 5-26 所示。4 个样品均采自新鲜钻孔岩心。原煤及腐殖体元素中子活化分析的结果见表 5-27。

表 5-26　中子活化实验样品特征

样　号	$\frac{Ge}{10^{-6}}$	TOC/ %	T_{max}/ ℃	腐殖体含量/ %	灰分 / %	采样深度/ m	腐殖体反射率/ %	DOP
ZK8 - 8	1470	71.76	427	76	6.80	127.37～127.77	0.438	0.63
ZK8 - 10	780	69.88	427	73	8.95	137.31～137.83	0.462	0.43
ZK8 - 4	12	68.25	410	60	14.47	36.84～37.14	0.414	0.20
ZK9 - 10	951	67.59	425	77	9.36	208.34～208.54	0.464	0.30

表 5-27　临沧锗矿褐煤及其腐殖体元素中子活化分析结果

元素	原煤				腐殖体			
	ZK8 - 8	ZK8 - 10	ZK8 - 4	ZK9 - 10	ZK8 - 8	ZK8 - 10	ZK8 - 4	ZK9 - 10
Ag	nd	nd	nd	nd	nd	779n 26	nd	nd
Al	6.35m 2.1	2.77m 2.4	32.5m 2.1	13.8m 2.1	5.66m 2.3	3.65m 2.2	19.4m 2.1	10.8m 2.1
As	13.2 3.2	297 2.0	6.06 5.1	24.4 2.5	5.14 6.3	64.6 2.2	4.67 7.2	10.6 5.8
Au	nd	nd	10.9n 20	nd	nd	nd	19.8n 16	nd
Ba	97.1 5.7	nd	131 2.9	nd	104 7.8	nd	4.53 6.3	nd
Ce	7.66 2.6	nd	84.1 2.0	nd	2.36 4.6	458m 3.5	8.62 2.9	nd
Co	1.8 2.7	1.88 2.8	5.29 2.3	7.98 2.2	nd	nd	nd	nd
Cr	23.5 2.5	22.1 2.6	112 2.1	48.7 2.2	8.28 4.3	15.4 3.7	11.4 4.4	16.2 3.7
Cs	74.5 2.0	21.9 2.0	41.7 2.0	60.2 2.2	31.5 2.0	26.5 2.1	16.1 2.2	53.8 2.0
Cu	22.3 46	nd	48.6 2.9	nd	22.0 47	nd	nd	nd
Dy	7.72 4.6	1.32 16	16.8 2.5	6.77 3.9	2.18 15	308n 44	5.37 5.5	4.22 68
Eu	nd	66.7n 9.3	1.09 2.6	nd	61.3 11	44.5n 18		
Fe	5.70m 2.1	26.0m 2.0	6.71m 2.1	9.72m 2.1	3.52m 2.2	13.0m 2.1	5.21m 2.3	5.62m 2.2
Ga	67.9 6.3	61.8 8.5	65.9 9.1	61.9 8.7	60.6 9.2	120 6.1	106 8.7	63.7 21
Hf	311n 7.0	211n 9.4	417n 6.9	503n 5.3	309n 6.8	480n 8.2	244n 12	741n 5.1
I	nd	nd	428n 15	nd	191n 44	nd	205n 24	130n 34
Hg	2.07 4.2	nd	nd	nd	1.61 5.7	4.45 3.3	4.25 3.6	
Ir	1.23n 29	10.3 4.9	6.66n 7.7	23.3n 3.5	771p 42	3.99n 16	2.77n 19	11.0n 7.7
K	904 28	1.33m 26	6.13m 14		1.33m 28	1.82m 36	4.12m 19	5.64m 22
La	4.04 2.6	3.14 2.8	42.1 2.1	8.07 2.3	2.19 2.9	3.40 2.6	6.55 2.4	7.79 2.5
Mg	960 5.5	378 11	2.26m 3.4	1.08m 5.3	384 24	361 14	572 12	468 14
Mn	44.2 2.1	31.2 2.3	39.5 2.1	75.3 2.1	3.81 5.3	7.39 3.8	6.00 3.5	12.0 2.7
Lu	439n 6.5	nd	813n 3.7	nd	nd	nd	180n 7.8	
Na	167 3.3	391 2.7	141 5.8	238 3.2	113 4.5	165 3.9	139 5.5	223 5.1
Nd	412n 14	nd	33.3 3.0	nd	927n 20		7.32 7.6	
Rb	21.4 4.0	16.9 6.9	111 2.4	54.9 3.0	16.7 5.5	28.1 6.5	59.7 3.4	59.1 3.3
Sb	2.61 2.8	1.93 3.2	2.57 3.0	5.37 2.3	1.86 3.8	1.30 4.9	3.16 2.7	5.39 2.6
Se	373n 25	713n 22	nd	nd	501n 22	1.25 21	1.30 18	882n 19
Sm	1.47 2.5	2.92 2.2	9.80 2.0	6.38 2.0	634n 4.3	1.52 2.5	2.66 2.1	4.93 2.1
Sc	1.90 2.0	977n 2.1	4.20 2.0	4.66 2.0	1.05 2.1	1.04 2.1	2.69 2.0	3.88 2.0
Sr	37.7 28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ta	400n 6.2	207n 11	840n 4.8	939n 4.3	420n 6.9	311n 16	732n 6.4	1.18 4.2
Tb	339n 6.0	127n 18	1.43 3.4	389n 6.7	89.6n 21	80.0n 37	453n 8.4	381n 9.7
Th	2.03 2.4	1.26 3.0	37.1 2.0	4.08 2.3	1.51 2.9	1.54 3.7	23.5 2.0	3.95 2.4
Ti	264 9.3	140 19	515 7.0	530 6.1	282 17	122 22	299 15	453 9.5
Tm	nd	nd	387n 21	nd	nd	nd	nd	nd
U	6.23 5.2	33.1 2.3	22.1 2.4	68.8 2.1	3.00 9.9	1.86 2.8	15.6 2.7	50.6 2.3
V	6.48 5.6	4.21 8.2	31.3 3.2	14.6 3.8	3.77 14	3.53 8.0	12.8 5.6	7.66 6.8
W	1.00m 2.0	871 2.0	27.6 3.2	447 2.0	975 2.0	907 2.0	53.8 2.6	445 2.1
Yb	1.62 6.8	nd	2.87 4.2	2.15 4.8	524n 21	317n 37	1.03 7.9	1.69 8.3
Zn	93.5 2.4	59.3 3.0	64.2 2.8	85.1 2.6	54.5 3.1	75.1 3.3	85.2 3.1	72.8 3.1

注：n = ng/ g；p = pg/ g；m = mg/ g，nd 为没有检出，其它为 μg/ g (ppm)，每格中后一个数为误差 (%)。



图 5-43　临沧超大型锗矿床金属元素的有机/ 无机结合状态对比

1—有机结合态；2—有机结合态

在表5-27中，中子活化分析的腐殖体样系由褐煤原煤，经过精细挑选和经过化学处理后得到的纯净有机质，在更高级别的煤中亦称镜质体。腐殖体通常可占到矿化褐煤总量的70%以上，因此，腐殖体中金属元素代表煤中的有机结合态。

采用Palmer等的方法，并以腐殖体占矿化褐煤总量的75%为基准。若某元素在腐殖体和全煤中浓度比值 $K_{OA}=C_{腐殖体}/C_{原煤}\geq 1.33$，则认为该元素为强有机亲合性元素；$K_{OA}=1\sim 1.33$，则该元素75%～100%与有机质结合，则称为有机亲合性元素；若 $K_{OA}\approx 1$，则50%～75%与有机质结合，为弱有机亲合性元素；$K_{OA}<0.67$，则该元素以无机结合为主。按照这一原则对于矿化高锗煤，强有机亲合性元素有Se、Hf、Ta、K和Ge。有机亲合性元素有Ga、Rb、W和Sb。弱有机亲合性元素有Ti、Al、Th、Cs、Hg、Zn、Na、La和Eu。主要为无机结合的元素有As、Fe、Mn、Cr、Sc、U、V、Mg、Ce、Tb、Yb和Ir。在低锗煤中强有机亲合性元素有Au和W，有机亲合性元素有Sb，弱有机亲合性元素有Fe、As、K、Na、V和Tb，其他元素如Al、Hf、Dy、Sc、Mn、Mg、Lu、Th、Ti、U、Yb等均以无机结合状态为主。

结合金属元素有机/无机结合状态对比（图5-43）可以看出，临沧超大型锗矿床褐煤中不同的金属元素具有不同的结合态或存在形式：

(1) Ge、Ga、W、Se等元素主要以有机状态存在，尤其是Ge和W在煤岩中共同富集，又在腐殖体中共同富集，暗示了它们可能是通过有机质共同迁移沉淀富集。

(2) Au是特殊的元素。在黑色页岩中Au绝大部分富集在干酪根中。临沧锗矿低锗褐煤中的Au几乎100%地富集在腐殖体中，表明在还原条件下，强烈地趋向于在有机相中聚集。Au在干酪根和褐煤中可能通过配位键与固体有机质结合。

(3) Fe、Mn、Cr、V等亲铁元素以无机状态为主。这些元素在还原条件下呈低价态，性质活泼，而且电价低、半径大、不易与有机质配体键合，容易流失，并转化为无机状态。在煤中含有大量的黄铁矿，Fe可能主要以黄铁矿形式存在，部分可能存在于硅酸盐矿物或以Fe的氧化物和氢氧化物形式存在。Mn可能主要是呈氧化物和氢氧化物形式，Cr和V可能以类质同象形式加入硅酸盐可被粘土矿物所吸附。

(4) As，Zn和Hg以无机结合状态为主。As和Fe关系密切，As可能以类质同象存在于黄铁矿中，Zn和Hg则可能以其他的硫化物形式存在。

(5) U在原煤中与Ge，W共同富集，而在腐殖体中趋于分散，U主要以无机状态(如晶质铀矿）形式存在，少量与煤有机质结合。

(6) 造岩元素中，Al和Na部分为有机态，部分为无机态，Al和Na主要以粘土矿物或有机-粘土复合体形式存在。Ti的有机结合状态目前尚不清楚，其无机状态可能以金红石等矿物形式从花岗岩中搬运而来。

(7) Hf、Ta、Sc等稀有元素中Hf和Ta有很强的有机亲合能力，主要为有机结合态，而Sc以无机结合态为主。据Palmer和Fibly报道，Hf等元素常以颗粒极细的寄居矿物紧密结合。在本研究中也可能有少量类似的细颗粒矿物混入到腐殖体中，导致Hf、Ta等元素呈现强的有机亲合性。

第四节　锗矿床成矿机制

尽管煤中锗主要是以有机化合物的形式存在，但天然水体中的有机锗是稳定的，不参与锗的地球化学循环（Murnane et al.，1989、1990）。随着人们对热水体系中锗的地球化学行为和锗的溶解度研究的不断深入，再加上煤中锗研究资料的逐步积累，越来越多的证据表明，在多种成矿因素的耦合作用下，富含无机锗的（热水）溶液与煤层相互作用是导致煤中富集锗的主要因素。

一、帮卖盆地存在古热水活动

中新世时，受喜马拉雅运动第二幕的影响，在青藏高原东南缘随同扬子板块发生大角度旋转的过程中，各地块间通过走滑来调节旋转并发生不均一的挤出。由于澜沧江断裂带的左旋走滑运动和保山地块的向南挤出，在保山地块内部和沿澜沧江断裂带形成了一系列的新第三纪陆相走滑拉分盆地。这些盆地具有一个共同的特征：在平行于澜沧江断裂带走向方向上形成一系列的同生走滑正断层；在垂直于走滑断裂的方向上，由于拉分作用形成一系列的近东西向正断层，构成一个堑垒相间的构造格局。帮卖盆地（临沧锗矿床）就形成于这一特定的、以拉张和断陷为特征的构造背景中（王国芝，2001）。中寨 $N_1 b^2$ 上部煤层与下部煤层成明显的角度不整合接触，大寨 $N_1 b^2$ 煤层的陡倾斜产状，$N_1 b^2$ 煤中无机矿物的成熟度自底板向顶板逐渐降低，以及 $N_1 b^2$ 煤层下伏巨厚的花岗碎屑岩（$N_1 b^1$），这些事实都充分说明，在 $N_1 b^2$ 煤层的形成过程中，该区经历了强烈的构造运动（戚华文，2000）。拉张、断陷的构造环境为古热水活动提供了活动空间。

地震层析资料研究表明，临沧锗矿床的垂直投影位于腾冲亚低速柱（地幔热柱）的边缘（涂光炽等，2000）。此亚低速柱能将大量热能带入地壳，使地壳温度升高。这一特殊的大地构造位置既保证了古热水活动所需的热量供给，可能也是该区现仍属地热异常区的主要原因。

临沧锗矿床中第一含煤段（$N_1 b^2$）中硅质岩和含碳硅质灰岩热水沉积成因的确定，为帮卖盆地存在古热水活动提供了最直接的证据。已有研究表明，锗在热水溶液中的溶解度随水温升高而明显增加（Pokrovski，1998）；大陆地热体系和现代洋中脊热水溶液中的锗含量大大高于普通海水和其他地表水体，且 Ge 含量与 Ge/Si（原子比）与水温呈明显的正相关（Criaud 和 Fouillac，1984；Arnorsson，1984；Pokrovski，1998）。临沧锗矿田现在仍属地热异常区，区内有不少温泉出露。临沧锗矿田内现代温泉水中锗含量为（3.5～44.1）$\times 10^{-9}$（张琳等，1996），较河水中锗含量（0.03～0.10）$\times 10^{-9}$（Arnorsson，1984）富集约 35～441 倍，且锗含量随水温的升高而增加（图 5-44）。层状硅质岩中锗含量（5.55～356）$\times 10^{-6}$，平均 78.4×10^{-6}；薄层含碳硅质灰岩中的锗含量为（40.5～93.8）$\times 10^{-6}$，平均 66.7 $\times 10^{-6}$，分别是地壳克拉克值的 49 和 41 倍，

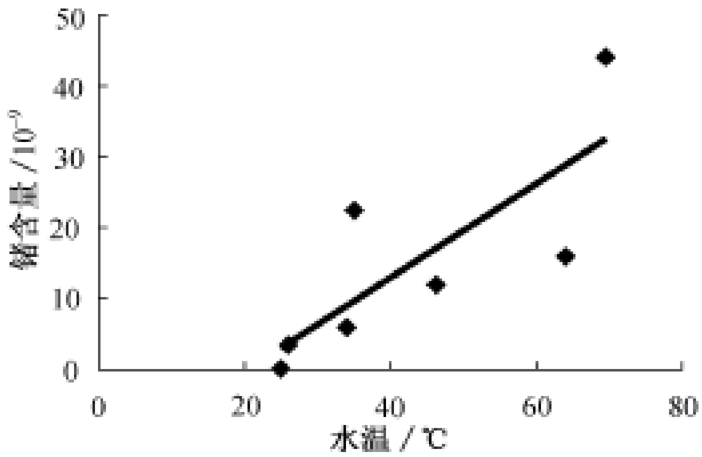


图 5-44　临沧温泉中锗含量与水温的关系

表明形成硅质岩和含碳硅质灰岩的热水确实携带了大量锗。

二、基底花岗岩与锗成矿

帮卖盆地的基底和周缘广大地区，除花岗岩外，无其他岩石类型分布（胡瑞忠，1996）。该区新鲜花岗岩的锗含量普遍偏高，(1.9～5.0)$\times10^{-6}$，大大高于同类岩石的克拉克值（1.4×10^{-6}），二云母花岗岩的锗含量（平均 3.9×10^{-6}）远高于黑云母花岗岩(平均 2.5×10^{-6}）（表 5-24）。二云母花岗岩中长石和云母分别含锗 3.4×10^{-6} 和 3.5×10^{-6}，高于黑云母花岗岩中长石和云母的锗含量（2.1×10^{-6} 和 3.0×10^{-6}）。由于长石在花岗岩中占的比例最大，估计花岗岩中 50%～60%的锗赋存于长石中（张琳等，1996）。长石和云母均极易被风化或热水淋滤而释放出其中的锗。分析结果（表 5-28）表明，花岗

表 5-28　临沧锗矿区花岗岩及其单矿物中的锗含量

岩性	状态	样品数	镉含量/10^{-6}			风化后的浸出率	资料来源
			变化范围	极差	平均值		
中粗粒黑云母花岗岩	新鲜	6	1.9～3.2	1.3	2.5	32.0%	胡瑞忠(1996)
	风化	4	1.6～1.9	0.3	1.7		
中粒二（白）云母花岗岩	新鲜	6	2.7～5.0	2.3	3.9	50.4%	
	风化	2	1.9～1.9	0.0	1.9		
黑云母花岗岩	新鲜	1	1.7		庄汉平		
二云母花岗岩	新鲜	1	3.5			(1996)	
		全岩	长石	石英	云母	绿泥石	张琳(1996)
黑云母花岗岩		2.4	2.1	2.2	3.0	3.7	
二云母花岗岩		3.4	3.4	2.4	3.5		

岩经过风化后锗有显著带出，且二云母花岗岩的带出量（50.4%）远高于黑云母花岗岩(32.0%)。对大陆地热体系的研究表明，热液蚀变岩石中的锗强烈亏损（Koga，1967；Arnorsson，1984)。因此，与地表条件下的水 - 岩作用（花岗岩风化过程）相比，在热水溶液与花岗岩相互作用的过程中，花岗岩中的锗应当更容易转入流体相中，而被搬运和迁移。也就是说，花岗岩具备提供大量锗的能力。

从锗矿体的空间分布特征来看，临沧锗矿床中的锗矿体主要分布在靠近盆地西缘（以二云母花岗岩为基底）的褐煤中，盆地东部（以黑云母花岗岩为基底）无锗矿化，锗矿化与二云母花岗岩的关系比较密切。作为局限盆地内部的沉积物，含矿煤、无矿煤、花岗碎屑岩以及硅质岩、含碳硅质灰岩中微量元素、稀土元素的对比研究亦表明其大多数微量元素和稀土元素主要来自二云母花岗岩。因此，无论锗是以怎样的方式进入成煤盆地，花岗岩可能为该区锗矿化提供了主要锗源。

三、锗进入成煤盆地的方式

微量元素主要通过四种方式进入煤层：①植物吸收了基底土壤中的微量元素而进入泥炭，聚集于煤层中；②微量元素呈真溶液或胶体溶液运移，由供给区通过地下水或地表水带入泥炭；③微量元素以机械搬运的形式运移到泥炭中；④微量元素从煤层围岩中以化学运移的方式进入煤层（王运泉等，1994)。前人对临沧锗矿床的研究表明，临沧锗矿的锗源与盆地西源的二云母花岗岩有关，但对锗进入成煤盆地的方式争论较大，可以概括为成

煤植物吸收锗、花岗岩风化带入和热水活动带入三种观点。

汪本善（1963）在解释我国东部某些煤中锗的聚集时，发现一些高等植物中锗含量为(3～16)×10^{-6}，平均 10×10^{-6}，因此认为植物在其生长过程中，通过吸收养分逐渐汲取了地下水中的锗，当植物被埋葬后，由于细菌分解产生的腐殖酸结合了植物体中的锗。张淑苓等（1986）亦认为临沧锗矿床煤中锗与植物富集有关。后来的研究发现，过量的锗会抑制植物的生长，甚至产生毒害作用（Sankhla，1967；高亚辉等，1997)。因此，植物不可能富集大量的锗。当植物体死亡后每 100g 有机质生成烟煤 51g，对于褐煤可能更大一些(卢家烂等，2000)。因此，可以根据植物体中的锗含量，从理论上计算出成煤植物转变成褐煤后煤中锗的含量。张琳等（1996）分析了临沧锗矿田现代土壤和植物中的锗含量（表 5-29)，并对成煤植物富集锗的可能程度进行了理论计算，结果表明，即便成煤过程中锗

表 5-29　临沧锗矿区现代土壤和植物中的锗含量(w_B/ 10^{-6})

基底	土壤	蕨类	栎	松	茶叶	资料来源
黑云母花岗岩	1.86	0.64	0.11	0.10	0.19	张琳
二云母花岗岩	2.88	0.57	0.37	0.12	0.17	(1996)

一点也不损失，成煤植物死亡后形成的褐煤中锗的含量最高仅为 0.06×10^{-6}。这一结果远远低于笔者获得的无矿煤的平均锗含量（0.664×10^{-6})。卢家烂等（2000）认为成煤植物富集对锗矿化的贡献应小于 4%。因此，成煤植物富集并不是临沧锗矿床煤中锗矿化的决定性因素。

庄汉平（1996)、卢家烂等（2000）认为临沧锗矿床煤中锗的矿化与风化沉积作用有关。由于在温暖潮湿的气候条件下，花岗岩风化淋滤出 Ge、W、U。淋滤出的 Ge、W、U 以高价离子或配离子形式随地表流水进入成煤盆地，被褐煤中的腐殖质吸附而转入煤层，形成高锗褐煤；上部含煤段煤中无锗矿化与气候的周期性变化导致的锗源减少有关。从临沧锗矿床的勘探剖面图及地层柱状图中可以看出，三个含煤段的最大沉积厚度基本相似，也就是说至少在这三个含煤段的形成过程中，风化作用的强度变化不大。因此，在近似相同的陆源输入背景下，花岗岩风化带入的观点无法解释锗矿化只赋存在含有热水成因层状硅质岩和薄层含碳硅质灰岩的第一含煤段（$N_1 b^2$）中，而在上部缺乏热水沉积岩的两个含煤段（$N_1 b^4$和 $N_1 b^6$）中并无锗矿化。

事实上，锗具有明显富集在有机质中形成有机化合物的强烈倾向，低成熟度的褐煤中的腐殖酸等有机质完全有能力将周围水体中的锗固定下来。煤（尤其是低成熟度的褐煤)是锗发生富集极有利的围岩（胡瑞忠，1996)。临沧锗矿床的砂岩中不发生锗的富集，与砂岩缺少有机质有关（庄汉平，1996)。上部缺乏热水沉积岩的两个含煤段（$N_1 b^4$和 $N_1 b^6$）的褐煤中无锗矿化的事实，暗示着上部两个含煤段的褐煤在形成及其后的演化过程中，并未与任何高锗流体发生过相互作用；同时也表明，花岗岩风化过程中的残留产物或淋滤液并不是临沧锗矿床煤中锗发生富集的主要控制因素。

如前所述，以硅质岩和含碳硅质灰岩为标志的热水活动与第一含煤段（$N_1 b^2$）的煤层形成的时间大致相同。因此，当这种富含锗的热水溶液进入成煤盆地后，由于锗强烈的亲有机特性，锗将被煤中的腐殖酸等有机质吸附而在煤中富集、成矿（胡瑞忠，

1996）。热水活动-沉积作用的重要特征之一是与地壳、地质构造演化阶段有关，在时间上呈幕式发育（陈先沛，1986；周永章，2000）。第一含煤段（N_1b^2）的形成时期正是中新世喜马拉雅运动最强烈的时期，也是帮卖盆地的扩张期，拉张的构造环境为热水活动提供了循环通道。其后，随着构造活动的减弱，盆地进入成盆期、收缩期，基底同生断裂及其中的热水活动已基本停止，导致上部两个含煤段中缺失热水沉积岩，因而也未发生锗矿化。

四、热水沉积成矿的证据

勘探资料表明，富锗煤矿段与同沉积断裂、热水成因硅质岩在空间上的高度耦合；硅质岩作为中寨锗矿体的顶板或夹层，在空间上与锗矿体紧密接触。靠近热水成因硅质岩附近的煤中，锗含量急剧升高。这些事实说明，当富硅、富锗热水进入成煤盆地时，由于锗具有强烈富集在有机质中的倾向，锗将被煤中的腐殖酸等吸附而转入煤层，并在煤中发生富集、矿化。与此同时，有机亲合性小的元素（例如 Si）残留下来，形成热水沉积的标志物。

与 N_1b^4 含煤段中的无矿煤相比，临沧锗矿 N_1b^2 含煤段中的含矿煤的特征微量元素比值（尤其是 U/Th、Nb/Ta 和 Ga/Ge）与硅质岩更为接近，无矿煤的微量元素特征比值与花岗碎屑岩比较接近（表 5-30、图 5-45）。因此，形成硅质岩的热水可能是临沧锗矿床煤中锗的主要搬运介质。

表 5-30　临沧锗矿床不同岩石类型的特征微量元素对比值表

	样品数	锗含量/10^{-6}	Rb/Cs	Zr/Hf	Ba/Sr	U/Th	Nb/Ta	Ge/Ga
大寨含矿煤	1	<100	0.74	1.98	1.65	10.24	8.04	73.47
	5	100～200	1.01	2.19	2.60	2.77	6.95	62.25
	6	200～1000	1.02	6.03	2.74	7.18	14.99	144.91
	6	1000～1500	1.18	5.38	2.41	18.68	51.39	313.74
	6	>1500	1.52	5.70	2.22	9.48	78.10	334.80
	平均		1.17	4.66	2.44	9.65	37.57	210.95
中寨含矿煤	8	<100	1.26	11.56	24.29	18.22	12.92	10.29
	8	100～1000	1.80	8.18	4.04	5.18	38.16	75.41
	7	1000～1500	1.37	14.10	3.12	7.76	181.86	260.57
	4	>1500	1.46	48.51	10.34	22.92	1530.07	644.71
	平均		1.48	20.64	11.57	14.03	459.00	252.80
无矿煤	5		2.55	20.90	4.76	0.77	14.08	0.57
燧石	10		0.58	35.11	15.81	27.15	497.94	106.56
花岗碎屑岩	1		16.89	15.43	3.02	0.59	2.89	0.13
白云母花岗岩	3				5.09			1.70

热水沉积物的稀土元素组成以富集 HREE 为特征，如果煤中锗是由热水带入的，那么随着煤中锗的富集或热水影响程度的增加，含锗煤的稀土元素应该更接近热水沉积物的稀土元素组成。从表 5-31 中可以看出，随着煤中锗含量的增加，含矿煤的 LREE/HREE 逐渐降低，$(La/Yb)_N$、$(Gd/Yb)_N$与中寨热水成因硅质岩的稀土参数越来越接近。低锗煤（$<100\times10^{-6}$）、无矿煤的稀土元素球粒陨石标准化分配模式与基底二云母花岗岩的稀土分配模式相似，表明它们的稀土元素主要来自于基底的二云母花岗岩；高锗煤（$>1000\times10^{-6}$）的稀

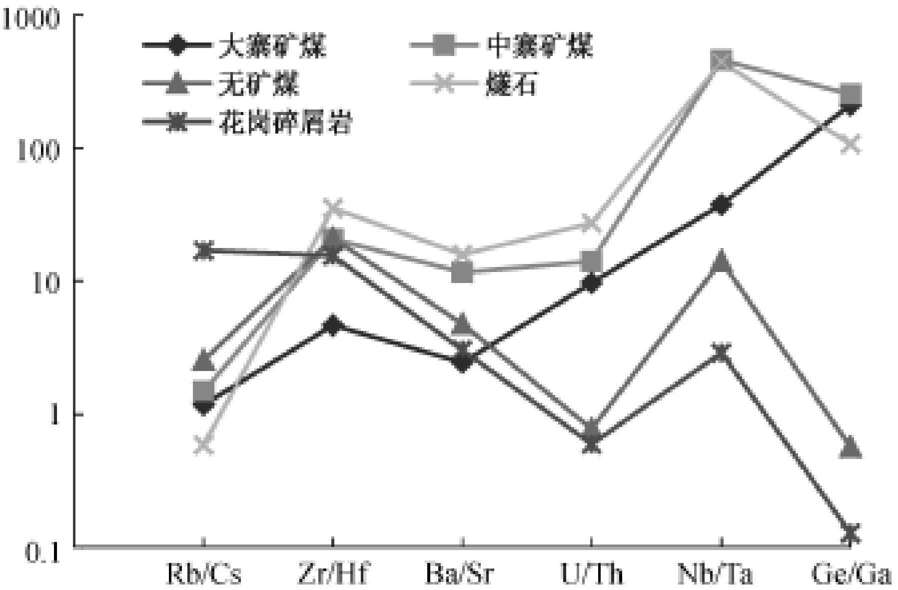


图 5-45　临沧锗矿不同类型岩石微量元素比值

表 5-31　临沧锗矿床不同岩石类型的稀土元素地球化学参数平均值

层位	样品	Ge 含量 10^{-6}	ΣREE 10^{-6}	LREE 10^{-6}	HREE 10^{-6}	LREE/HREE	δEu ‰	δCe ‰	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$
大寨含矿煤	1	<100	8.866	7.594	1.272	5.970	0.538	1.111	5.596	3.681	1.122
	5	100～200	20.454	17.661	2.793	6.372	0.394	1.079	6.910	3.047	1.612
	6	200～1000	28.735	23.266	5.469	5.014	0.435	1.049	5.037	2.515	1.262
	6	1000～1500	48.489	36.527	11.962	2.876	0.285	1.133	2.065	2.002	0.876
	6	>1500	30.052	19.960	10.092	2.128	0.248	1.064	1.245	1.876	0.594
中寨含矿煤	8	<100	29.163	25.208	3.955	6.141	0.389	1.152	5.465	2.473	1.461
	8	200～1000	25.447	21.328	4.120	5.160	0.379	1.032	4.836	2.261	1.412
	7	1000～2000	19.160	13.386	3.462	3.748	0.347	1.086	2.385	2.043	0.827
	4	>2000	18.218	14.433	3.785	3.883	0.335	1.095	2.672	2.243	0.777
无矿煤	5	<1	40.612	34.937	5.675	6.295	0.457	1.104	6.196	2.652	1.777
燧石	9		0.789	0.663	0.126	5.117	2.105	1.089	4.247	3.834	0.762
花岗岩	3		82.497	72.456	10.041	7.216	0.222	0.888	6.429	2.068	1.741

土元素球粒陨石标准化分配模式与热水成因硅质岩的稀土分布模式相似（图 5-46)。

这表明高锗煤在与无矿煤、低锗煤类似的物源补给的基础上，又叠加了由形成硅质岩和含碳硅质灰岩的热水所带来的微量元素（包括稀土元素、锗及其他元素)。因此，煤中锗矿化过程中 HREE 的相对富集，既是成煤过程中存在热水活动的直接证据，同时，也是判断锗进入成煤盆地方式的重要依据。稀土元素的研究亦表明临沧锗矿床煤中锗可能主要由热水带来。

大寨剖面中煤中锗含量与煤的 $R_{O,max}$的具相同的变化趋势；第一含煤段（N_1b^2）含矿煤的 $R_{O,max}$平均值高于第二含煤段（N_1b^4）无矿煤（图 5-47)。这些事实表明临沧锗矿床中的含矿煤较无矿煤经历了相对更高温度的影响，并与模拟实验所获得的低成熟度的褐煤对锗的吸附量随温度的升高而升高的结论相吻合（戚华文，2000)。因此，临沧锗矿床煤中锗可能主要是由热水活动带入。

五、富锗溶液与煤相互作用

在解释黑色页岩、泥炭、煤和石油中某些微量元素的含量异常高时，通常认为有机质

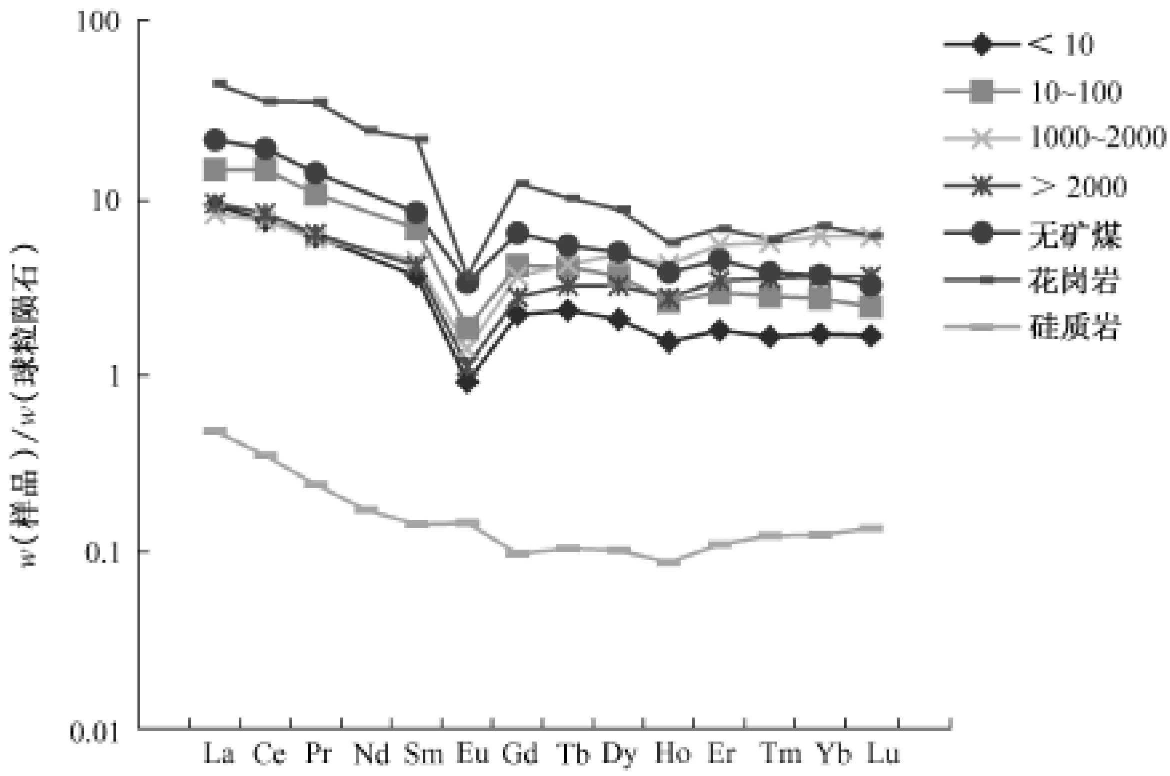


图 5-46　中寨不同岩石类型的稀土元素球粒陨石标准化分配模式

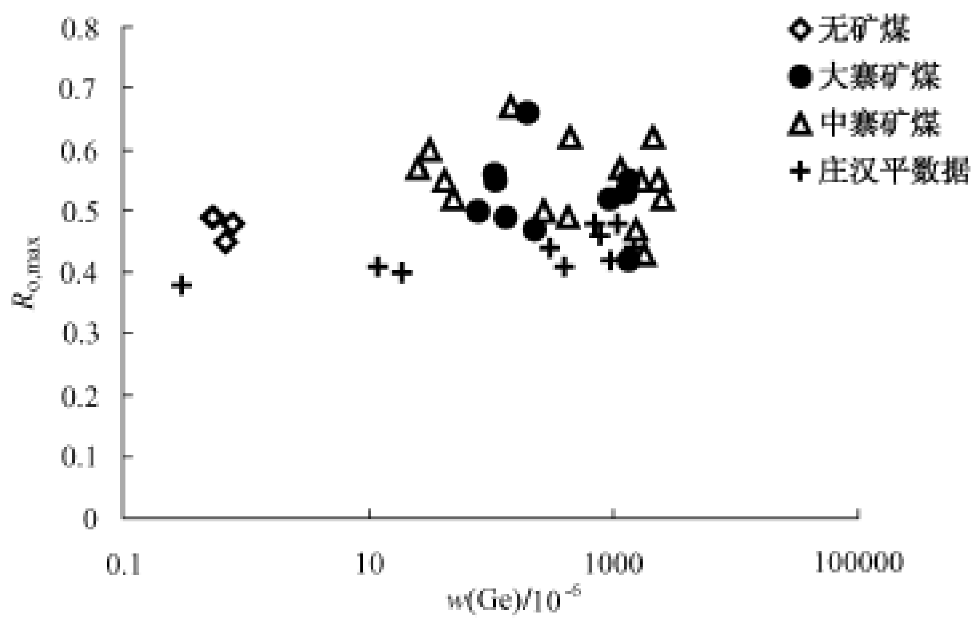


图 5-47　临沧锗矿煤中锗含量与镜质体反射率的关系

对金属元素的富集有三种机理：生物作用、配合作用和还原作用（Disnar 等，1992）。

1．生物作用

Goldschmidt（1930）以及 Goldschmidt 和 Peters（1933）发现，Ge 等微量元素在煤中的含量出乎寻常地高，Goldschmidt（1937）对此现象做了如下解释：①Ge 等微量元素与 Fe 和 Mn 的氢氧化物共沉淀；②以金属硫化物形式沉淀；③作为活生物的微量营养元素和无用（ballast）元素被活生物吸收，又随着植物有机体的腐烂而聚集起来。他特别强调第三个解释，并提出了金属元素被植物从底土水中吸取，随后在植物的细枝和叶内迁移和沉淀的详细机理，这一机理称为戈尔德施密特的元素富集原理。

2．配合作用

由于腐殖质具有含质子的和其他活泼杂原子的官能团，故腐殖质具有酸性及配位体性

质，从而可促使矿物质降解（Ong 等，1970；Huang 和 Keller，1972；Baker，1973，1986）及金属被配合和运移（Stumm 和 Morgan，1970；Schnitzer 和 Khan，1972；Karlsson 等，1988；Boldrin 等，1989）。

3．还原作用

有机质的还原能力与有机质和金属元素的氧化还原对的标准电位密切相关。表 5-32 列出了部分有机质和无机质的氧化还原对的标准电位。Szilagyi（1973）用外推法求得腐殖

表 5-32　部分有机质和无机质的氧化还原对的标准电位

氧化还原对	标准电位 Eh^0/ V	资料来源
$Au^{+} + e \rightarrow Au$	1.68	
$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1.50	
褐煤$_{(氧化)}$ + H^{+} + e→褐煤$_{(还原)}$	0.76	
腐殖酸$_{(氧化)}$ + H^{+} + e→腐殖酸$_{(还原)}$	0.70	Disnar 等（1990） 常文宝等（1981）
富里酸$_{(氧化)}$ + H^{+} + e→富里酸$_{(还原)}$	0.50	
$UO_2^{2+} + 4H^{+} + 2e \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	0.33	
$UO_2^{2+} + e \rightarrow UO_2^{+}$	0.05	
$Ge^{2+} + 2e \rightarrow Ge$	0.23	
$Ge^{4+} + 2e \rightarrow Ge^{2+}$	0.00	

酸的标准还原电位（Eh^0）为 0.7V（扣除了还原电位 Eh 的变化），腐殖酸的 Eh 随所用有机质的量和水介质的 pH 而变化。这一估算得到了下列事实的证实：在室温条件下，腐植酸可以把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}，而不能把 U^{6+} 还原为 U^{4+}，这与这两个氧化还原对各自较高和较低的标准还原电位相一致（Fe^{3+}/Fe^{2+} 和 U^{6+}/U^{4+} 的标准还原电位分别为 0.771V 和 0.334V）。Brucher（1961）在研究腐殖质对 U^{4+} 的吸附作用时发现部分铀被氧化为 UO_2^{2+}。

O.R.Kulinenko（1977）认为如果煤中锗主要是由成煤植物积累的，那么煤层厚度越大，单位面积上的锗含量应该越大，但实际计算结果并非如此。后来的研究逐渐发现：①锗是植物生长的毒性元素，即使植物灰分中的锗含量也很低（Sankhla 等，1967）；②并非所有的煤层都含锗，锗含量较高的煤层毕竟是少数；③在同时代由同种环境下生长的同类植物群所形成的煤，其锗含量极不相同；④矿化煤层中的锗含量与煤层厚度呈反比关系；⑤矿化煤层中锗含量在剖面上的分布具有一定的规律性；⑥煤中锗含量与围岩渗滤性有关，高渗透性的围岩有利于锗富集（Smimov，1977）；⑦富锗含煤段主要分布在断裂带的附近（Левицки，1995；胡瑞忠，1996；王兰明，1999）。汪本善（1963）利用不同煤岩类型和组分、不同的腐殖酸进行了锗的吸附实验，实验结果表明按照吸附量的从大到小依次为丝碳、半暗煤、暗煤和镜煤；碱性条件（pH 值 8～10）有利于腐殖酸自溶液中吸附锗。Ratynskiy 等（1966）发现，与褐煤的吸附量相比，含有大量镜煤的硬煤（hard coal）事实上自水溶液中吸收少得多的锗。后来的研究也证实镜煤是煤中吸附性最小的组分之一。因此，锗特别富集在镜煤组分和褐煤（植物木质部分衍生的产物）中，表明锗的富集发生在成煤过程中镜煤形成以前的泥炭或褐煤化阶段（Manskaya 和 Drozdova，1968）。由于这些现象和事实的相继发现，目前人们几乎已公认，煤中锗主要不是从成煤植物中继承而来，而主要是在成煤（包括泥炭化阶段）期间或其后从外界获取的（Bernstein，1984；胡瑞忠，1996）。

从锗的氧化还原电位（表 5-28）来看，锗的氧化还原对的 Eh^0 明显比褐煤等有机质的

Eh^0低，说明褐煤等有机质并不能把 Ge^{4+} 还原。此外，Gatellier（1990）、胡凯等（1993）及刘金钟等（1993）较详细地研究了低成熟度的褐煤对 Au^{3+} 的还原作用，结果在煤粒中获得分散的微粒金。已利用低成熟度褐煤（$R_o = 0.34\%$）做各种还原实验（Baranger 和 Disnar，1990）。下述简化的机理具有一般性：$[MO_{red}] + M^{n+} \rightarrow [MO_{ox}] + pH^+ + M^{(n-p)+}$

式中，$[MO_{red}]$、$[MO_{ox}]$ 分别为初始有机质（还原态）和最终有机质（氧化态）。褐煤还原金属离子的反应机理是释放质子（H^+）的过程。25℃、含锗溶液与不同成熟度的煤相互作用后，溶液的 pH 值明显升高（戚华文，2000）。这也从另一个侧面说明有机质对锗（Ge^{4+}）的作用并非还原作用。目前已利用腐殖体/全煤、连续化学提取、粒度分析、重液分离、电子探针、质子探针、透射电镜和红外光谱等多种分析方法，对煤中锗的赋存状态进行了研究。大量的研究表明，主要被包含在腐殖体或镜煤的大分子结构中，尚未发现单质锗或锗的独立矿物存在。

锗是典型亲有机的元素，已有实验研究表明，Ge^{4+} 能以 6 配位形式与羧酸类、酚类中的氧原子形成稳定的有机配合物，Ge-O 键长为（1.85～1.94）$\times 10^{-10}$ m（Pokrovski，1998）。次火山热变质煤中锗、硫的分布特征研究亦表明，煤中有机质对热液中的锗主要起"吸附"作用（刘金钟，1992）。腐殖酸与锗形成配合物之后的红外光谱发生了变化，如原在 1700cm^{-1}峰基本消失，1250cm^{-1}有所减弱，而 1600cm^{-1}峰增大、1400cm^{-1}峰略有增强，表明—COOH 转变成—COO^-；锗与—COO^- 结合形成腐殖酸锗配合物（张淑苓，1988）。煤与含锗溶液相互作用的过程中，其主要机理可能主要是有机质（腐殖酸中的官能团等）对锗的配合作用，并且锗可能主要与煤中的含氧官能团形成有机配合物。

六、小结

临沧锗矿床煤中锗可能来自于基底的二云母花岗岩，主要是由与煤层形成近同时的、形成硅质岩和含碳硅质灰岩的热水带入。由同沉积断裂活动所导致的热水活动携带大量锗进入成煤盆地，溶液中的锗被煤中的腐殖酸等吸附形成有机配合物，最终导致临沧锗矿床的形成。临沧超大型锗矿的成矿过程可以概括为：在靠近盆地基底的第一含煤段形成时，盆地基底的同生断裂中存在锗热水活动。热水在断裂系统的循环过程中主要从高锗含量的基底花岗岩中浸取锗，然后沿盆地基底 NNW 向和近 EW 向同生断裂的交叉部位涌出。涌出当时断陷盆地水体底部之热水溶液中的锗一分为三：随硅质岩一同沉淀下来，形成富锗硅质岩；被盆地中已沉积的煤或泥炭（在通道附近或其顶板附近）所优先获取，从而使锗在通道或其顶板附近的煤中优先富集；残留在水体中，被下一层煤或泥炭的底板优先获取。第一含煤段形成时，由于富硅（锗）热水活动的脉动性，而形成了该含煤段中富锗煤与热水沉积硅质岩互层产出的局面。盆地中其余三个含煤段形成时，基底同生断裂及其中的热水活动已停止。因此，临沧锗矿在剖面上表现出矿化煤与硅质岩互层产出，无硅质岩的含煤段亦无矿化的分布特征。

第六章　硒的矿物学及地球化学

第一节　硒的地球化学特征及其矿物学

硒（selenium）是瑞典化学家 Berzelius 于 1817 年在瑞典 Grinsholm 附近的硫酸厂铅室的软泥中发现的，其性质与碲有密切的关系。由于碲的命名取拉丁文字根 tellus（地球），硒的命名于是类推为地球的卫星——月球，取希腊文字根 selene（月亮）。

一、有关硒的概况

（一）硒的物理性质

硒的元素符号为 Se，在元素周期表上属第 VI 主族，原子序数 34，原子量 78.96，常见化合价 +4，+6 和 -2。硒在自然条件下有六种稳定同位素，它们的相对丰度如下：^{74}Se（0.87%），^{76}Se（9.02%），^{77}Se（7.58%），^{78}Se（23.52%），^{80}Se（49.82%），^{82}Se（9.19%）。

硒有 5 种同素异形体，分别是六方灰硒、两种单斜（α 和 β）硒、无定形硒（红硒）和玻璃状硒（黑硒）（表 6-1）。

六方灰硒是单质的热力学最稳定的一种晶型。晶体由螺旋状分子组成，链状分子与 c 轴平行，每一螺旋周期为 3 个原子。相邻链间的原子接触距离为 0.3436nm。分子中 Se—Se 的键长为 0.2374nm，Se - Se - Se 键角为 103.1°。六方灰硒是唯一导电的变体，且在曝光时电导成百倍增加（具光导性），其密度居所有同素异形体之冠。其热膨胀系数是各向异性的。

两种单斜硒的每个晶胞，都由四个分子间距类似的 Se8 环状分子构成。每个环状分子都是非平面的并折皱成王冠形状。分子中 Se—Se 的键长为 0.2336nm，Se - Se - Se 键角为 105.7°。两种单斜硒都易于转变为六方灰硒，403K 时的转型能为 753.1J/mol。

表 6-1　硒的同素异形体的结构和密度

种类	晶系	空间群	晶胞参数				密度 g/cm³
			a	*b*	*c*	β	
α - 硒	单斜	C_{2h}^5 - $P2_1/n$	9.054×10^{-10}m	9.083×10^{-10}m	11.601×10^{-10}m	90.82°	4.46
β - 硒	单斜	C_{2h}^5 - $P2_1/a$	12.85×10^{-10}m	8.07×10^{-10}m	9.31×10^{-10}m	93.13°	4.46
灰硒	六方	D_3^4 - $P3_121$ 或 D_3^1 - $P3_121$	4.36×10^{-10}m		4.95×10^{-10}m		4.82
无定形硒							4.26
玻璃状硒							4.28

无定形硒（红硒）具有与六方硒颇为类似的螺旋结构，但沿链轴方向稍许畸变为不规则形状，相邻链间原子距离增大到 3.8×10^{-10}m，密度为所有同素异形体之最小，属非导体，加热即转变为六方硒，转变能为 6.63kJ/mol。

玻璃状硒（黑硒）性脆、不透明，加热至 323K 开始软化，在 333K 以上开始转变为六

方硒，在 453～463K 时迅速转为六方硒，转变能在 398K 时为 4.38kJ/mol。分子结构较其他变体复杂，聚合环所含原子多至 1000 个。

六方灰硒具有广泛的工业用途，其物理性质列于表 6-2。其具有挥发性，硒在 573K 易进行真空蒸馏或升华。硒是良好的半导体，六方硒的禁带宽度约为 1.2eV，空穴迁移率为 $5cm^2/(V·s)$。硒的电阻率因杂质影响变化较大，真空蒸馏所得的高纯硒的电阻率为 $10^{10}Ω·cm$，化学纯的硒为 $10^8Ω·cm$，掺入 0.2% 的溴，电阻率减低到 10Ω·cm。另外硒的光电性能卓越。

表 6-2　六方灰硒的物理性质

熔点	217℃	汽化热	37.70 kJ/mol
沸点	684℃	溶解热	6.694 kJ/mol
电负性	2.55	电导率	1.0e - 12 10^6/cm·Ω
共价半径	$1.16×10^{-10}$m	热导率	0.0204 W/cm·K
离子半径	$0.5×10^{-10}$m	弹性模量	20 103 MPa
原子半径	$1.22×10^{-10}$m	热膨胀系数	$45.0×10^{-6}$ K^{-1}
原子体积	16.45 cm^3/mol	价态	-2，4，6
第一电离势	9.7524 V	解理	[0112] 好
第二电离势	21.19 V	透明度	不透明
第三电离势	30.82 V	硬度	2
密度	4.79 g/cm^3	光泽	亚金属
比热容	0.32 J/g·K	条痕	红

（二）硒的化学性质

硒的化学性质较活泼，在室温下于空气中即缓慢氧化生成二氧化物，在高温下与氧迅速反应，硒燃烧发出蓝色火焰。在 433K 硒可一定程度被水氧化。发烟硝酸或王水可使硒氧化成 +4 氧化态的亚硒酸 H_2SeO_3。

硒与硫的反应比氧要缓慢得多。硒和硫在 723K 作用生成红色晶状 Se_4S_4，通式为 Se_nS_{8-n}（n = 1～7）的所有硫化物均被质谱确认，其结构是硒和硫组成的 8 元环。

硒与卤素在低于室温和中温作用可生成各种卤化物，特别指出的是硒与碘不发生直接反应。

中温（673～1273K）硒可与大多数金属和非金属反应，生成各种二元化合物。硒化物在酸溶液中进一步反应可生成气态硒化氢（H_2Se），硒化氢具有很强的毒性。金属硒化物与硫化物类似，其溶解性从部分可溶（Na、K）到几乎不溶（Ca、Pb）。相似的离子半径（Se $1.98×10^{-10}$m，S $1.84×10^{-10}$m），暗示还原硒易呈类质同象进入硫化物中或参与包含还原态硫的某些进程（迁移、富集过程）。

硒溶于浓碱溶液，生成硒化物和亚硒酸盐，当溶液被酸化时，又重新析出单质硒。硒不与盐酸作用。硒溶于发烟硫酸，产生绿色溶液，其呈色机理是由于存在硒的聚合阳离子如 Se_4^{2+} 和 Se_8^{2+}。硒与 SbF_5 熔融能生成聚合阳离子化合物 $Se_4(Sb_2F_{11})$，其中硒的表观氧化态小于 1。

硒的性质与硫相似，但金属性比硫强。硒与硫的地球化学参数比较接近，因此，它们形成广泛的类质同象关系。硒与硫一样容易与某些氨基酸结合生成肽（peptide）而能参与

表 6-3　硒的地球化学参数表

元素符号	原子序数	相对原子质量	原子体积 cm^3/mol	原子密度 g/cm^3	熔点 ℃	沸点 ℃	电子构型	电负性
Se	34	78.9	16.5	4.81	217	684.9	$4s^24p^4$	2.4
地球化学电价	**原子半径 12 配位** $10^{-10}m$	**共价半径** $10^{-10}m$	**离子半径 (6 配位)** $10^{-10}m$	**电离势** eV	**还原电位** V	**离子电位** V	**EK 值**	**地壳丰度** 10^{-6}
-2，0，+4，+6	1.161	1.076	1.91（-2），0.46（+6）	9.75	$Se \rightarrow S^{-2}$，-0.78	-1.05（-2）	1.10（-2）	0.05

广泛的生物化学过程。其地球化学参数见表 6-3。

（三）硒的用途、来源、生产及市场

硒主要的工业用途包括玻璃制造、电子（包括感光器件）、农业、冶金、化学和颜料等。如太阳能电池或曝光计（exposure meter）和整流器。根据美国地质调查局（2000）报告，用于玻璃制造业所占的市场份额为 25%，冶金工业 24% 为，农业 19%，电子工业 10%，化学工业（包括制药）为 14%，颜料工业占 8%。另外，一些元素在许多应用领域可作为硒的替代品。比如，硅可替代硒制造高压整流器；硅、镉、碲、镓、砷能替代硒在光电领域中的应用；铈在玻璃制造中可替代硒；而碲在颜料制造中可代替硒。所有这些替代均可能改变未来硒的生产和需求。

硒主要存在于硫化物中，开采硫化物矿床的副产品是硒的主要供应源。硒的提炼方法有氧化焙烧法、硫酸焙烧法和碱石灰焙烧法。通过硫化物矿石的焙烧（主要是铜矿石）所汇集的烟尘中可以获得硒。因为硫与硒的气态和固态性质有别，可以分别对二元素进行精选和分离。硒有较高的沸点，燃烧物冷却后硒可凝固聚集，而硫仍以 SO_2 形式存于气体中。硒也可以通过精炼铜获得：精炼铜的阳极泥混入苏打和硫酸进行焙烧或混入苏打和 KNO_3 后使之熔融，均可提炼出硒。值得注意的是这两种生产技术都强调了高温过程对硒的迁移和富集的重要性，同时也表明自然过程（包括人为活动）导致的硒的挥发对硒的地球化学循环具有重要意义（如火山活动、化石燃料的燃烧）。

硒在地壳中的含量（克拉克值）为（0.05～0.09）$\times 10^{-6}$，煤中平均含量为 1.5×10^{-6}，铜电解精炼的阳极泥（提炼硒的主要工业原料）中硒的浓度可达 30%～50%。目前提炼硒的主要原料是硫化铜矿、铜铅锌矿等，其中硒平均含量约为 30×10^{-6}。若以铜矿石的储量计算，全世界硒储量约 12 万 t。世界硒年产量 2000t 左右。西方国家硒的年产量在 1400～1700t，日本、加拿大、美国、比利时、德国是主要的硒生产国，这五个国家的硒产量约占世界硒产量的 82%～85%，其中日本的硒产量占其中 1/3 以上。表 6-4 统计了最近两年世界硒产量和储量情况。

煤可能作为硒的一个潜在的来源。世界范围内，煤矿中硒含量相当于探明铜矿中硒含量的 80 倍。Lakin 和 Davidson（1973）提供的煤中硒储量的估计数字是：美国 200 万 t，世界 1100 万 t。比较从硫化矿床中获得的硒年产量 1600 万 t 的数字，如果经济上可行的话，煤中的硒储量是巨大而长期可利用的资源。

表 6-4　硒的产量和储量（t）

	产量		储量	基础储量
	2000 年	2001 年		
美国	—	—	10000	19000
比利时	150	200	—	—
加拿大	350	360	7000	15000
智利	49	45	19000	30000
芬兰	26	25	—	—
德国	100	100	—	—
日本	612	600	—	—
秘鲁	23	25	2000	5000
菲律宾	40	40	2000	3000
瑞典	20	20	—	—
南斯拉夫	15	20	1000	1000
赞比亚	10	10	3000	6000
其他国家	10	10	27000	55000
世界	1410	1460	70000	130000

硒的价格自 20 世纪 90 年代以来持续走低，一直处于供大于求的状况。商业级硒的价格随市场需求和生产情况有稍许波动，但基本维持在 4 美元/ 磅（相当于 8.8 美元/ kg）以下。

二、硒的丰度

地壳中硒是微量元素，其丰度为 50×10^{-9}（Taylor，1964）。与金、银相比，其丰度是金的十倍，与银相似。地球和宇宙中硒的丰度用 S/ Se（原子比）的比值表示（见表 6-5）。这些数据来自 Hendson（1982）的汇编，并主要用了 Ganapathy 和 Ander（1974）的资料对 Henderson 的数据重新进行了计算。注意地壳中硒的丰度与地球的整个硒的丰度相比减少了许多，但 S/ Se 比值在所有情形中却保持了相当的一致性，维持在约 10^4 数量级。

相对于整个地球丰度，地壳硒的减少很可能发生在地球的早期形成阶段，当时硒与其他挥发性元素在地球外层发生了去气作用。这些数据预示了硒挥发性的重要，同时也暗示硒地球化学循环的主体部分连同人为的改变与高温过程和挥发组分密切相关。

表 6-5　宇宙和地球硒的丰度和 S/ Se 比值

	硒丰度/（μg/ g）	S/ Se（原子比）
宇宙	25	1×10^4
原始太阳系	0.13	7.4×10^3
地球	6.1	7.4×10^3
地壳	0.05	1.3×10^4

硒在陨石中的丰度，以球粒陨石的研究较为详细，其中碳质球粒陨石为 6.5～27μg/ g，顽火辉石球粒陨石为 10～34μg/ g，普通球粒陨石为 4.8～8.2μg/ g，无球粒陨石为 0.0016～5.8μg/ g。

硒在月球物质中的丰度：多孔玄武岩 0.4～0.23μg/g；辉长岩 0.4～0.28μg/g；角砾岩 0.9～1.6μg/g；月壤 0.2～0.8μg/g。

硒在地壳岩石中的丰度也有显著的差异。不同类型岩浆岩（超基性岩、基性岩、中性岩和酸性岩）中硒的含量没有变化，平均为 0.05μg/g；沉积岩中硒的平均含量：页岩为 0.6μg/g，砂岩和石灰岩为 0.05～0.08μg/g，蒸发岩中几乎无硒的痕迹（Tureklan & Wedepohl，1961）。须特别指出的是黑色炭质页岩含硒较高（如产自德国的黑色页岩为 5μg/g，中国湖北恩施硒富集带中石煤和炭质页岩中硒含量高达 38μg/g）。有机岩可作为还原剂将硒自循环水中析出，因此煤中可遇到显著量的硒，含硒范围在 0.2～10μg/g，平均在为 3μg/g（张军营，1999）。变质岩中硒的含量普遍较低，估计在 1μg/g 左右。

三、硒在不同地质作用下的行为

（一）硒在内生作用中的行为

据维诺格拉多夫（1962）年的资料，硒在各类型岩浆岩（超基性岩、基性岩、中性岩和酸性岩）中的含量很低，约 0.05×10^{-6}。因此，在岩浆的主要结晶过程中，硒未发生富集。在主要造岩矿物中硒的含量皆低于克拉克值范围或更低。岩浆作用中硒含量增高仅仅和基性、超基性岩中硫化物熔汁的分离作用相关。只有当岩浆硫化物与硅酸盐岩浆分离的过程中才产生硒的富集作用，这种增高显然受硫的萃取作用所制约。硒在岩浆成因有关的矿床中，以类质同象进入硫化物晶格，主要是黄铁矿、镍黄铁矿的晶格中，没有独立的硒矿物存在。

在伟晶作用中，硒也不典型，只是在伟晶岩体形成晚期，伴随与伟晶岩有关的硫化物的形成，硒可少量存在其中。

火山及喷气活动的产物（有关热泉）中硒是典型元素。在某些场合甚至有非常高的含量（如里巴利岛火山硫中的含量达 18%，有的甚至达 90%，夏威夷岛的火山自然硫中达 2%）。火山成因自然硫中硒含量的多少取决于火山射气温度以及远离分异体的距离。高温产物中硒含量高，离分异体远者硒含量低。

在气成热液作用中，硒发生一定程度的富集。属本类型的锡矿、钨矿及铁矿中，硒明显增高，但在矽卡岩型的矿床中，硒全部存在于晚期热液的硫化物阶段，并类质同象进入硫化物晶格，极端稀少地形成硒的独立矿物。

岩浆期后热水溶液活动阶段是硒最主要的活动阶段。硒能大量地呈分散形式（类质同象）或独立矿物形式存在于这一阶段中。所有热液硫化物矿床和部分含金矿床无一例外地含有硒元素，主要是黄铁矿及铜 - 黄铁矿型矿床，其次少量的是多金属矿床。

硒含量的增高与次火山侵入体也有联系，如墨西哥及智利矿床类型的银的、金 - 银的及硒的脉状建造矿石中有硒富集。硒矿物在某些热液铀矿中也有发现。

几乎所有的硒矿物都与热液作用有关，因此热液矿床是工业上提取硒的主要矿床类型。

（二）硒在表生作用中的行为

硒、硫（也包括碲）在内生作用中的地球化学行为极为相似，并经常共生。在表生作用下，由于氧化还原电位不同，表现出它们地球化学途径的明显分离。硒的氧化电位如表 6-6。

与硫的氧化电位比较可知，在缺氧介质环境中，在氧化带中硫很容易氧化（Se的氧

表 6-6　硒的氧化还原电位（V）

反　　应	1N 酸性	1N 碱性
$H_2Se \rightarrow Se^0 + 2H^+ + 2e^-$	+0.4	——
$Se + 3H_2O \rightarrow H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^-$	-0.74	——
$H_2SeO_3 + H_2O \rightarrow SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	-1.15	——
$Se^{2-} \rightarrow Se^0 + 2e^-$	——	+0.92
$Se^0 + 6OH^- \rightarrow SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	——	+0.37
$SeO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	——	-0.05

化电位为 -0.74V，S 为 -0.45V)，故能促使二者发生分离。在平常地表氧化条件下，S 已足以氧化成 S^{4+} 状态，硫化物中硫氧化成亚硫酸盐及硫酸盐很容易，并可被土壤中的水和水流长距离地搬运；硒化物很容易氧化成元素硒（自然硒）而混入氧化物中，再进一步氧化成亚硒酸盐，但在自然界中比较少见，氧化成硒酸盐就更加困难，在沙漠和半沙漠条件下，硒能氧化到硒酸盐形式，它的稳定性小于硫酸盐，此时它也能搬运相当距离，少量能迁移至海洋。

在表生作用带中，硒及其化合物的稳定范围见图 6-1。

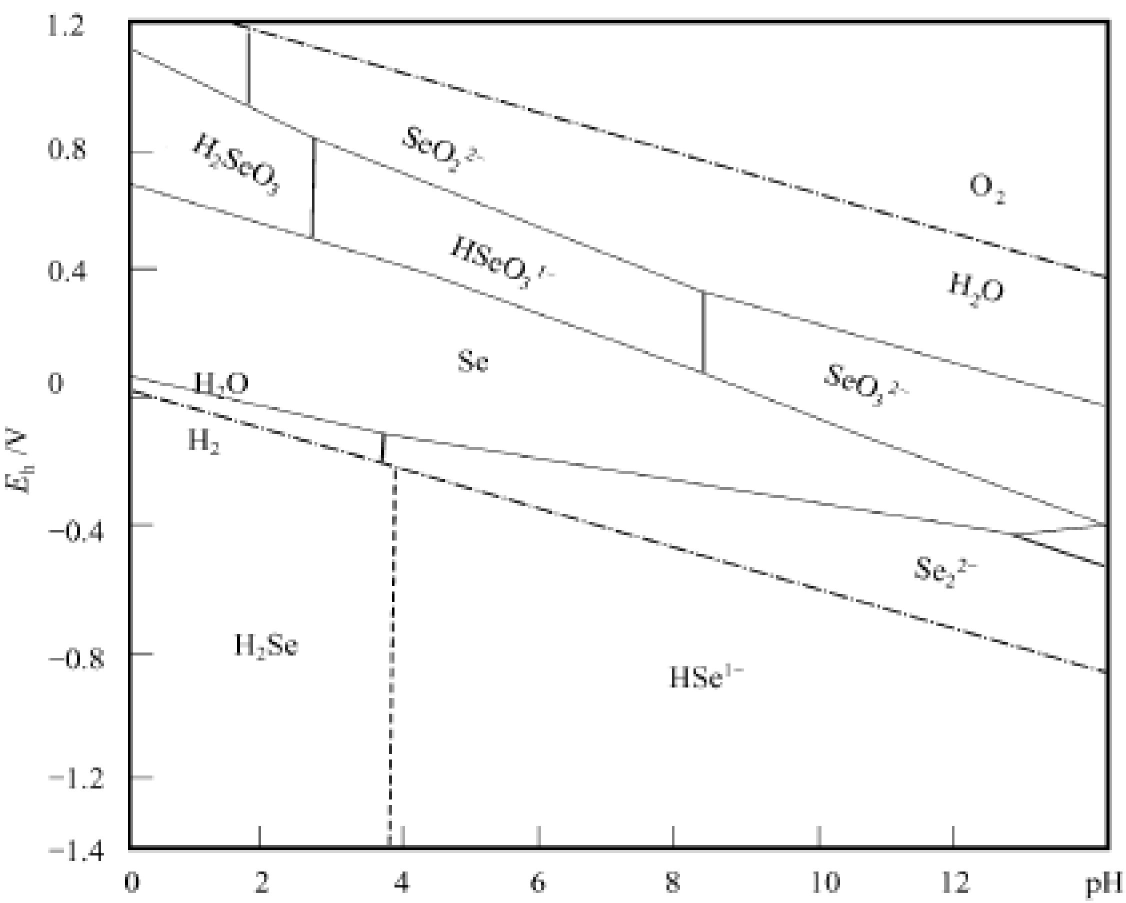


图 6-1　常温常压下硒的无机形态在不同 E_h - pH 条件下的稳定性

由于人和动物的健康与硒元素有密切的关系，研究硒在表生作用中的行为，特别是研究硒在母岩、土壤、水、动植物和人体中的迁移规律具有重要意义。这已成为环境地球化学、生物地球化学等学科重要的研究方向，国内外在此方面已作了许多工作，这方面的研究成果本文不再赘述。

关于变质作用中硒的地球化学的资料很少，但一般认为变质作用没有影响硒的分布或对硒进行活化迁移。

四、硒的生物地球化学行为

生物地球化学是有机地球化学的一个分支学科，即“活质地球化学”。根据密勒(1969) 的观点，有机地球化学研究的是天然碳及其化合物的分布规律、产出和转换形态以及在整个地球演化历史过程中碳的化合物形成的时空条件。在很大程度上，生物地球化学是有机地球化学科学研究的前提之一。

维尔纳茨基 (1924，1930) 在两部著作中首次阐述了活质对地球上部的地球化学研究所具有的重要性。虽然活的生物体仅占地壳上部极小一部分，但它们对地壳上部的化学元素的分布与再迁移却具有比较明显的地球化学影响。除了主要组分 C、O、H 外，活的生物体还以不同的量摄取其他化学元素，以维持正常的生命机能。

由于人类和动物对硒有着非常关键的营养需求，过高或不足均能造成严重的疾患，因此，对硒的生物地球化学行为的研究受到广泛的关注。研究硒的生物地球化学行为，一方面是研究生物体对硒的新陈代谢过程 (即摄取、转化、迁移、排泄过程)，另一方面是考察生物圈内生命活动环节对整个硒的地球化学循环造成的影响。

(一) 微生物中的硒

硒在微生物的作用下可以发生甲基化，将无机形态的硒转化为挥发性的二甲基硒，一般认为这是微生物的环境解毒作用。但硒对微生物有更重要的生物意义。早在 1954 年历 Pinsent 发现第一个微生物硒蛋白甲酸脱氢酶后，人们对硒在微生物中的生物化学功能的研究不断取得新的进展，并相继发现了一系列含硒酶，它们主要有：①甲酸脱氢酶 (format dehdrogenase)，甲酸脱氢酶存在于许多产生甲烷的微生物中，以甲酸作为惟一可发酵的底物。微量的硒为这个酶的活性所必需，硒以硒代半胱氨酸 (selenocysteine，Sec) 形式存在于酶的活性中心。②甘氨酸还原酶 (Glycne Ieduchx)，梭菌属的甘氨酸还原酶是一种参与甘酸代谢的含硒酶。它催化甘氨酸还原脱氨基生成乙酸并放出能量生成 ATP，其中硒以 Sec 存在，并在催化反应中起重要作用。③氢化酶 (hydrogenase)，这个酶的分子量为 340kDa，含有 4 个 Se 残基，分别位于 4 个 42kDa 亚单位中，有证据表明离子化的硒氢基是这个酶的氧化还原中心。微生物对硒的代谢是硒生物循环中的重要环节。

(二) 植物中的硒

硒经植物吸收进入营养链，人类的硒源来自动植物对硒的代谢和转化产物。由于土壤和水中的硒在地域上分布不均衡，使得植物中硒的含量存在着地区性差异，同一种类植物相差几倍甚至几十倍。处于同一自然环境条件下的各种不同植物硒含量也存在明显差异，因此硒是否为植物所必需仍无定论。根据植物对硒积蓄能力的不同，可分为硒积蓄植物 (如黄芪属) 和非硒积蓄植物。黄芪在不含硒的土壤中就不能生长，它的地上部分可含硒几百到几千 μg/ g。硒浓度的增加可极大地刺激多种海洋藻类的生长，因此，硒是藻类生长发育的必需元素。无论在硒积蓄植物或硒非积蓄植物中，硒都能被代谢为有机硒化合物。生物有机化过程的第一步是硒酸盐在叶中被还原为亚硒酸盐，亚硒酸盐则很容易被生物有机化。植物组织中存在的硒形态可概略地分为有机硒和无机硒，总的看来植物体内无机硒含量较少，大部分为有机硒。有机硒化物主要是各种甲基硒化物和含 R—Se—R’形式的氨基酸，此外一部分有机硒是以 RNA、多糖果胶、多酚结合态存在。在硒非积蓄植物中，硒大多存在于蛋白质中，而在硒积蓄植物中，硒存在于非蛋白质的氨基酸中。植物的有机硒化物最终以二甲基二硒形式排放到空气中。

（三）动物中的硒

硒是动物必需的微量元素。除单质硒外，动物对各种形态的硒均能高效摄取，其中硒代蛋氨酸（Se-Met）为主动转运，与蛋氨酸为相同转运系统，Sec、亚硒酸钠为非主动转运，其摄入不受相应含硫类似物影响。由于硒与硫化学特性的相似性，最初认为硒是按照硫代谢途径进行。但总结近年来研究成果发现，硫与硒代谢具有某些显著差异，微量元素硒在动物体内的主要代谢模式为：无机硒盐在肝、脾、血中被面转化为亚硒酸盐，亚硒酸盐还原反应是重要代谢途径，红细胞通过 G5H 作用快速摄入和代谢亚硒酸盐，产物可能是 H_2Se，已确立的非酶反应包括四个巯基化合物与一分子亚硒酸作用生成三元硒硫化物（RSSeSR）及一系列反应。

H_2Se 进入同化和异化途径，前者指硒以 Sec 形式掺入硒蛋白中，这是一个非常复杂的生物化学过程，特别是第 21 种蛋白质氨基酸-硒半胱氨酸（Sec）发现（据）及其基因水平的调控研究是对传统生物化学的发展和补充。在哺乳动物至少已发现并分离有 35 种硒蛋白，其中功能比较明确的硒蛋白是：GPx 家族（GPx1，GPx2，GPx3，GPx4）、脱碘了酶家族（Iodothyroine deiodineses，D1，D2，D3）、硫氧还蛋白还原酶家族（Thionedoxin reductases，TR1，TR2，TR3）、硒蛋白 P（Selenoprotein P）等。它们具有防止膜结构及生物大分子的氧化损伤；合成并调节活性甲状腺素 T3 水平；参与 DNA 合成并调节 DNA 表达等广泛的生理作用。后者还有许多细节存在争论，但较多的研究支持 Challenger 提出的硒的生物甲基化机理，经甲基化过程，具有高度毒性的 H_2Se 转化为低毒的二甲基硒（可从呼吸道排泄）和动物尿中的主要硒排泄物——三甲基硒。在硒代谢中，甲基化和去甲基化可能是常常发生的。研究表明，通常硒的排泄形式为二甲基硒化物、尿三甲基硒离子和一种未知尿硒化合物。

硒的生物循环反映了硒及其化合物从低级到高级生物，由简单到复杂，由无机硒到有机硒的生物转化过程。硒经过生物有机化作用，转化为多种含硒蛋白、硒酶、含硒多糖等生物大分子化合物，显示硒生物功能的复杂性和多样性。硒经生物循环进入食物链构成人类营养来源，并成为决定人体硒状态的最基本因子。

（四）生物在硒的地球化学循环的作用

硒的地球化学循环中微生物的中介作用值得讨论。循环中的某些环节，如火山喷气，不受微生物活动的影响，但其它部分，微生物活动对循环起了主宰作用，如海洋挥发性有机硒组分向大气的释放。海洋微生物活动产生的有机硒物种占了排入大气圈中气态硒的很大部分。大气硒的主要来源应当是海洋，在海洋表层水中，微生物活动固定了溶解态的硒，而生物固定作用最后产生了挥发性的硒组分，主要是甲基硒（DMSe）和甲基硒硫（DMSeS）。Amouroux 等（2001）的研究显示，海洋环境中，浮游植物（主要是颗粒团藻）对溶解硒的选择性吸收和生物转化是形成大气硒组分的主要途径。这些硒的来源通过大气沉降的再分配，足以满足陆地上人类和动物的营养需求。

硒的地球化学循环中微生物的作用是广泛的，不能仅从无机观点看待它。

五、硒的地球化学循环

参与硒循环的物源主要有火成岩，但也有沉积岩和变质岩，也有陆相和海相沉积物中主要是生物成因的部分。大气和海洋作为硒的储库，它们有各自复杂的次一级硒循环。大气接受的硒有各种不同的来源：火山的、生物的和人为造成的。大气圈对硒的吸收和排放

处于一个动态的平衡，一边在大气微粒上沉淀和被吸收，一边也随微粒从大气中释放。海洋中硒也有不同的来源，也像大气圈一样，硒的进出处于一种动态平衡。主要外圈层中硒的含量（KT）：岩石圈 3×10^9，土壤 1×10^5，化石燃料矿床 1.4×10^5，陆相生物群 70，大气圈（气态和微粒态）2，海洋（溶液的）2×10^5，河流（溶解的和颗粒状）14，浅层地下水 0.8，极冰 400。硒的地球化学循环见图 6-2。

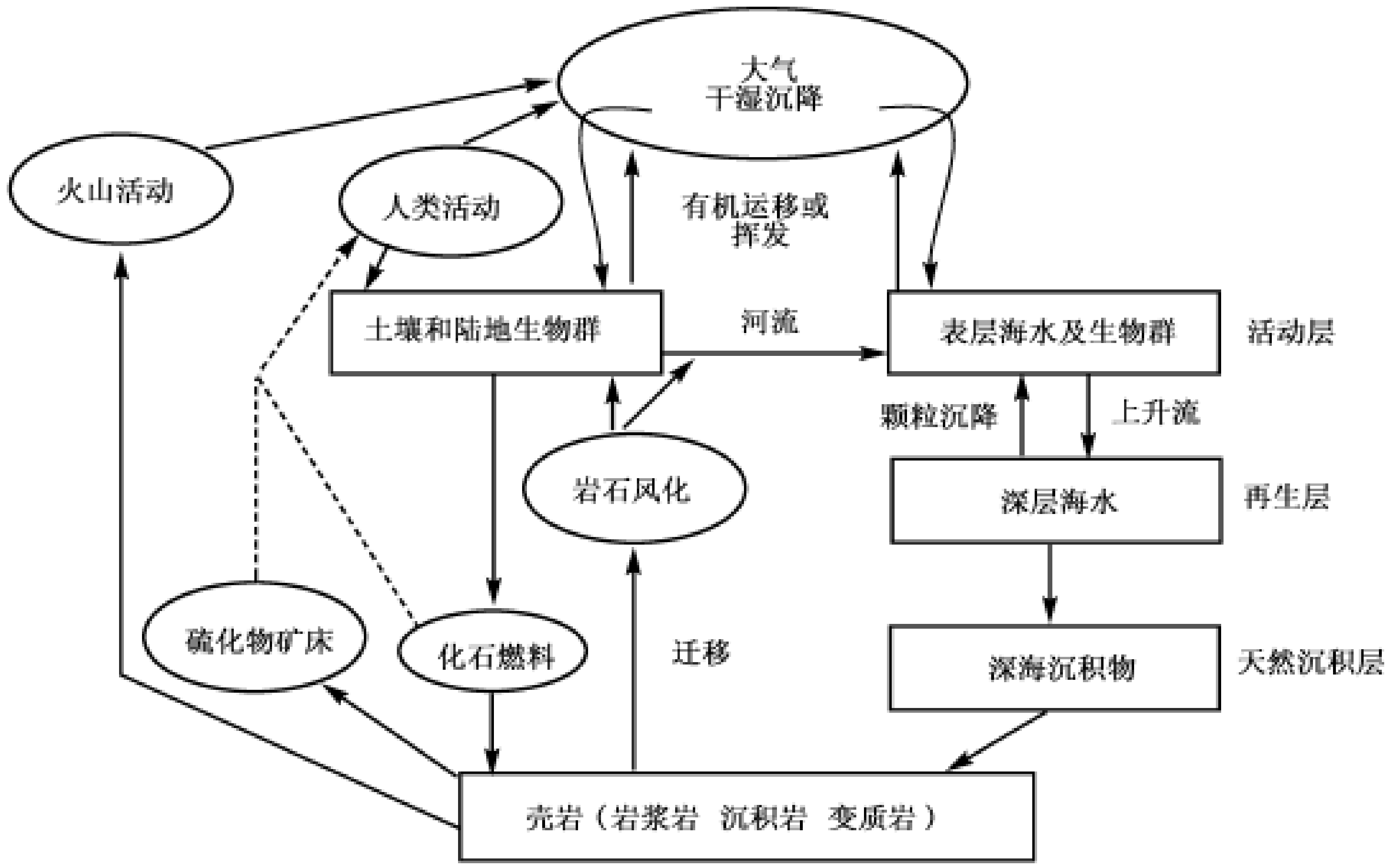


图 6-2 硒的地球化学循环图解

六、硒的稳定同位素及其地球化学应用

（一）硒同位素的种类

硒有 17 个同位素，其中有 6 个稳定同位素，质量数分别是 74、76、77、78、80、82，其丰度值根据最新的资料，分别是 0.89%、9.36%、7.63%、23.78%、49.61%、8.73%（表 6-7）。

（二）硒稳定同位素的分析测试方法

硒与 C、H、O、N 和 S 等稳定同位素比较，其天然产物的同位素分馏作用要小得多。尽管硒稳定同位素之间物理化学性质上的差异甚小，但已经发现自然界硒同位素与同族的硫一样存在类似的分馏现象。

测定硒同位素分馏的原创性工作最先由 Krouse 和 Thode 在 20 世纪 60 年代完成。他们运用了与硫同位素相似的技术，从样品中抽取出元素硒，氟化成 SeF_6，再引进质谱计。由于 ^{76}Se 和 ^{82}Se 化学性质上的差异，二者的交换作用可产生高达 6‰的同位素分馏。所分析的 16 个天然样品的 $^{82}Se/^{76}Se$ 比值，变化范围是 15‰。他们还采用统计力学方法，根据分子的振动频率，从理论上计算了 ^{82}Se - ^{76}Se 交换反应的配分函数比和平衡常数。随后 SeF_6 法被其他的研究者所采用。Rees和Thode（1966）分析了硒酸盐和亚硒酸盐还原作用产生

表 6-7　硒同位素的种类（据桂德明，1990）

质量数	锐变形式	半衰期	辐射粒子能量/MeV
70	β+	～4.4min	
71	β+	4.5min	3.4
72	K	9.7d	
73	β+ β+	44min 7.1h	1.72 1.32
74	稳定的（0.87%）/0.89%		
75	K	120d	
76	稳定的（9.02%）/9.36%		
77	稳定的（7.58%）/7.63%		
78	稳定的（23.52%）/23.78%		
79*	β-	6.5×10^4a	0.16
80	稳定的（49.58%）/49.61%		
81*	β-	18.6min	1.60
82	稳定的（9.19%）/8.73%	/1.08×10^{20}a	
83*	β- β-	69s 25min	3，4，1.5 0.45，1.0
84*	β-	3.3min	
85*	β-	39s	
86*	β-	17s	

注：* 代表^{235}U 的裂变产物；β+：正电子发射；β-：电子发射；K：电子捕获；圆括号中为丰度。斜杠/后的数据引自 http://ie.lbl.gov/education/parent/Se_iso.htm。

的同位素效应；Webster（1972）探讨了硒同位素的分析方法和地球化学应用，测定了亚硒酸盐到元素硒还原过程的分馏，^{82}Se/^{76}Se 比值为 -10‰；Rashid 等（1978）测定了微生物对亚硒酸盐的还原作用，之后对 SeO_3 - Se^0 - H_2Se 的还原反应进行了硒同位素分馏测定（Rashid，1985）。从这些研究发现，Se（VI）和 Se（IV）的有机或无机还原过程，特别是微生物中介还原过程是硒产生同位素分馏的主要原因。

SeF_6气体质谱法缺点有样品用量大，流程复杂，精度较差等不足之处，目前已基本弃用。

Reamer（1981）和 Van Dael（1998）引入了气相色谱 - 质谱法用于高灵敏分析低总硒含量的生物样品。Reamer 和 Veillon（1981）首次报道了应用电子轰击方式（EI）的 GC - MS 测定稳定的硒同位素，并采用四氮联苯基二胺（NPD）作为衍生化试剂选择性提取 4 价硒。Van Dael 和 Barclay 等（1998）应用了负化学电离方式（NCI）的 GC - MS 测定总硒和硒同位素比值，进一步提高了精度和灵敏度。其主要分析思路：使样品中所有的硒转化为 +4 价硒，然后在酸性介质用 NPD 选择性衍生化，形成挥发性的对二嗪苯并硒二唑（piazeselenole），用氯仿抽提干燥后，溶解保存于二氯甲苯溶液，用于 NCI 方式的 GC - MS

分析，负化学电离的试剂气体是异丁烷。NCI 方式的检测限为 1pg，而 EI 方式则为 90pg。

Heumann（1992）小组发展了负热离子质谱方法（N - TIMS），样品用量达到亚毫克水平，但样品加热产生挥发态硒的过程存在难以控制的质量分馏，测试精度受到限制。

Johnson 等（1999）对 Heumann 的方法进行了改进，样品的前处理和质谱测量过程引入了双同位素稀释技术（Double Isotope Spike）来校正同位素的位移，提高了分辨率，样品用量不超过 500ng，而精度达到±0.2‰。硒的纯化采用普遍的氢化物发生法。双同位素稀释分析流程的建立需要预先投入大量的时间和经费。

该方法建立之后，马上被用于环境方面的研究。由 Johnson 领导的研究小组取得了一些有意义的成果（Johnson TM 等，2000；Herbel MJ，Johnson TM 等，2000；Herbel MJ，Johnson TM 等，2002；Ellis AS，Johnson TM，Herbel MJ 等，2003；Johnson TM，2003）。他们有三项有关硒同位素的研究获得了经费的支持：①“湿地硒氧阴离子的还原及其来源的野外调查：硒同位素的应用”(2001～2004 年)；②“硒同位素比值作为沉积古环境指标的研究”(2000～2002 年)；③“硒同位素作为硒的运移和循环指标的研究”(1998～2000 年)。

尽管 N - TIMS 方法已使样品量降到亚毫克水平，但就是如此少量的硒也难以用常规的纯化方法从海水或其它低硒含量样品中获得，所以该方法还无法满足低硒含量样品的测试要求。

最近几年发展起来的多接受电感耦合等离子质谱（MC - ICPMS）新技术在重同位素测定方面获得了广泛应用（如 Halliday AN 等，1998；Anbar 等，2000；Maréchal 等，1999），它可以完成微量样品的精确测试。由于样品以溶液或气体形式进样后转变为等离子体，样品和标准之间可以快速切换（标准匹配法），以便监控仪器质量歧视的漂移。在不需要双同位素稀释的情况下，就可以完成硒、铁、铜等稳定同位素的测定（Anbar 等，2000；Rouxel 等，2000，2002），比起 TIMS 更加快捷、准确。该方法的缺点是等离子化过程会产生大量同质离子(团)，对所分析的同位素产生较多干扰。但通过仔细的校正工作，可以克服这些缺点。

Rouxel 等（2002）详细介绍了 MC - ICPMS 测定硒同位素的技术方法。首先采用硫醇棉（TCF）对硒进行预富集，以消除氢化物发生时的基体干扰元素（如过渡金属），同时也可定量分离其它氢化物元素（如 Ge、Sb、As 等），分析物通过连续流氢化物发生装置导入矩管。仪器的质量分馏采用标准匹配法进行校正。样品用量低于 10ng。$^{82}Se/^{76}Se$、$^{82}Se/^{78}Se$ 和 $^{82}Se/^{77}Se$ 比值的外部分析精度为 0.25‰。

（三）硒稳定同位素的地球化学应用

硒同位素的分馏可表示如下：

$$\delta^{80/76}Se = \frac{(^{80}Se/^{76}Se)_{样品} - (^{80}Se/^{76}Se)_{标准}}{(^{80}Se/^{76}Se)_{标准}} \times 1000$$

硒稳定同位素可作为氧化还原反应发生及其程度的指示标志，对于指示环境中溶解性氧阴离子的还原非常敏感。研究表明，硫酸盐和氮酸盐还原反应导致轻同位素的富集，而硒同位素体系也大体与之类似。

研究证实主要的同位素分馏作用是硒酸盐和亚硒酸盐的还原过程造成的。值得注意的是，微生物的还原作用可以造成显著的分馏作用，$\delta^{80/76}Se$ 可达 - 3‰～ - 27‰；而藻类和土壤微生物对硒的摄取和挥发均只产生微小的改变（表 6-8）。因此，硒稳定同位素测定可以指示硒的来源和循环过程。

表 6-8 生物地球化学转变造成的同位素分馏

文献	转变方式	反应物	$\delta^{80/76}Se$/ ‰
Rees 和 Thode，1966	$Se^{6+} \rightarrow Se^{4+}$	HCl，25℃	- 12
Johnson 等，1999	$Se^{6+} \rightarrow Se^{4+}$	HCl，75℃	- 5.5
Krouse 和 Thode，1962	$Se^{4+} \rightarrow Se^{0}$	NH_2OH	- 10
Rees 和 Thode，1966	$Se^{4+} \rightarrow Se^{0}$	抗坏血酸（维 C）	- 13
Webster，1972	$Se^{4+} \rightarrow Se^{0}$	NH_2OH	- 7
Rashid 和 Krouse，1985	$Se^{4+} \rightarrow Se^{0}$	NH_2OH	- 7
Rashid 等，1978	$Se^{4+} \rightarrow Se^{0}$	微生物	- 3～ - 27
Johnson 等，1999	土壤硒的氧化	微生物	< 0.5
Johnson 等，1999	Se^{4+} 的吸附	Fe（OH)$_3$· nH$_2$O	< 0.5
Johnson 等，1999	Se 的挥发	藻类培养	< 1.1
Johnson 等，1999	Se 的挥发	土壤微生物	< 0.6

硒稳定同位素的测定可以指示沉积物中硒或含水层中硒的活化迁移。例如，沉积物孔隙水中的 $\delta^{80/79}Se$ 相对上部水体的 $\delta^{80/79}Se$ 要小，说明发生了还原的硒的再迁移作用。

硒同位素测定还可以用于追踪环境中人为释放硒的运移情况。因为自然条件下硒同位素背景和工业上硒的纯化和废水处理造成的硒同位素分馏有着显著的差别。

矿床研究方面，Krouse 和 Thode（1962）测定的结果显示，块状硫化物中重同位素有轻微的富集，$\delta^{82/76}Se$ 为 0.5‰；火山硫中元素硒的测定结果 $\delta^{82/76}Se$ 为 - 2‰，与 $\delta^{34}S$ = - 5‰ 的结果有类似之处。而对于产自表生氧化带的红硒铜矿和蓝硒铜矿（硒化物的氧化产物），$\delta^{82/76}Se$ 的测定值很小，说明自然的氧化过程几乎不产生硒同位素的分馏。

目前，硒稳定同位素在环境方面的应用已有广泛的开展，矿床方面的应用研究，研究的力度显然不足。

七、硒矿物的种类和分类

刘家军（1995）、温汉捷（1998）已对硒矿物的种类做过较全面的总结，但硒矿物的数量每年都在变化。结合 IMA CNMMN（国际矿物协会新矿物及矿物命名委员会）的最新的报告，我们对硒矿物的数量、种类进行了总结，一些没有中文译名的新矿物，我们根据其产地和矿物名称的来源，合理地进行了翻译。

硒铜矿（Berzelianite）和硒铜银矿（Eucairite）是最先被发现的硒矿物（Berzelius，1818）。之后，发现的硒矿物的数量逐年增加。根据 IMA CNMMN 2002 年 9 月爱丁堡会议通过的矿物列表和 Webminer、AthenaMiner 等知名网上矿物数据库的统计，迄今为止，发现的硒矿物有 102 种（表 6-9）。自 1959 年 CNMMN 行使其权利以来，获得通过的硒矿物有 63 种。近几年发现的、并被认可的新矿物，有 Brodtkorbite Cu_2HgSe_2（1999），Burnsite $KCdCu_7O_2(SeO_3)_2Cl_9$（2000）、Telluronevskite Bi_3TeSe_2（2001）、Verbeekite $PdSe_2$（2001）等；已被 CNMMN 摒弃的硒矿物有 Csiklovaite、Platynite、Schmiederite 、Selenjosaite 和 Selen - tellurium；对硒矿物 Weibullite 的成分作了重新修订。

表 6-9　硒矿物一览表

序号	英文名	中文名	晶系	分类	化学式
1	Aguilarite	灰硒银矿	斜方	硒化物	Ag_4SeS
2	Ahlfeldite	水硒镍石	单斜	亚硒酸盐	$(Ni,Co)SeO_3 \cdot 2H_2O$
3	Antimonselite	硒锑矿	斜方	硒化物	Sb_2Se_3
4	Athabascaite	斜方硒铜矿	斜方	硒化物	Cu_5Se_4
5	Babkinite	斑布金石	三方	硫盐	$Pb_2Bi_2(S,Se)_3$
6	Bambollaite	碲硒铜矿	四方	硒化物	$Cu(Se,Te)_2$
7	Bellidoite	灰硒铜矿	四方	硒化物	Cu_2Se
8	Berzelianite	硒铜矿	等轴	硒化物	Cu_2Se
9	Bohdanowiczite	硒铋银矿	三方	硫盐	$AgBiSe_2$
10	Bornhardtite	方硒钴矿	等轴	硒化物	$Co^{2+}Co^{3+2}Se_4$
11	Brodtkorbite	布若德矿	单斜	硒化物	Cu_2HgSe_2
12	Bukovite	硒铊铁铜矿	四方	硒化物	$Tl_2Cu_3FeSe_4$
13	Burnsite	彭斯石	六方	硒酸盐	$KCdCu_7O_2(SeO_3)_2Cl_9$
14	Cadmoselite	硒镉矿	六方	硒化物	$CdSe$
15	Carlosruizite	卡罗斯石	三方	碘酸盐	$K_6(Na,K)_4Na_6Mg_{10}(SeO_4)_{12}(IO_3)_{12} \cdot 12H_2O$
16	Chalcomenite	蓝硒铜矿	斜方	亚硒酸盐	$CuSeO_3 \cdot 2H_2O$
17	Chameanite	砷硒铜矿	等轴	硫盐	$(Cu,Fe)_4As(Se,S)_4$
18	Chloromenite	绿月石	单斜	亚硒酸盐	$Cu_9O_2(SeO_3)_4Cl_6$
19	Chrisstanleyite	克里斯石	单斜	硒化物	$Ag_2Pd_3Se_4$
20	Clausthalite	硒铅矿	等轴	硒化物	$PbSe$
21	Clinochalcomenite	单斜蓝硒铜矿	单斜	亚硒酸盐	$CuSeO_3 \cdot 2(H_2O)$
22	Cobaltomenite	水硒钴矿	单斜	亚硒酸盐	$CoSeO_3 \cdot 2(H_2O)$
23	Crerarite	克里纳石	等轴	硒化物	$(Pt,Pb)Bi_3(S,Se)_{4-x}$ $(x \sim 0.7)$
24	Crookesite	硒铊银铜矿	四方	硒化物	$Cu_7(Tl,Ag)Se_4$
25	Demesmaekerite	硒铜铅铀矿	三方	亚硒酸盐	$Pb_2Cu_5(UO_2)_2(SeO_3)_6(OH)_6 \cdot 2H_2O$
26	Derriksite	多硒铜铀矿	三斜	亚硒酸盐	$Cu_4(UO_2)(SeO_3)_2(OH)_6$
27	Downeyite	氧硒石	四方	氧化物	SeO_2
28	Drysdallite	硒钼矿	六方	硒化物	$Mo(Se,S)_2$
29	Dzharkenite	立方硒铁矿	等轴	硒化物	$FeSe_2$
30	Eskebornite	硒黄铜矿	四方	硒化物	$CuFeSe_2$
31	Eucairite	硒铜银矿	斜方	硒化物	$CuAgSe$
32	Ferroselite	白硒铁矿	斜方	硒化物	$FeSe_2$
33	Fischesserite	硒金银矿	等轴	硒化物	Ag_3AuSe_2
34	Francisite	弗朗西丝石	斜方	亚硒酸盐	$Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Cl$
35	Freboldite	六方硒钴矿	六方	硒化物	$CoSe$
36	Geffroyite	硫硒铜矿	等轴	硒化物	$(Ag,Cu,Fe)_9(Se,S)_8$
37	Georgbokiite	乔波吉石	单斜	亚硒酸盐	$Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2$
38	Giraudite	砷黝铜矿	等轴	硫盐	$(Cu,Zn,Ag)_{12}(As,Sb)_4(Se,S)_{13}$
39	Guanajuatite	硒铋矿	斜方	硒化物	Bi_2Se_3

序号	英文名	中文名	晶系	分类	化学式
40	Guilleminite	硒钡铀矿	斜方	亚硒酸盐	$Ba\ (UO_2)_3\ (SeO_3)_2O_2\cdot 3H_2O$
41	Hakite	栖铀铜矿	等轴	硫盐	$(Cu,\ Hg)_3\ (Sb,\ As)\ (Se,\ S)_3$
42	Hastite	白硒钴矿	斜方	硒化物	$CoSe_2$
43	Haynesite	哈伊内斯石	斜方	亚硒酸盐	$(UO_2)_3\ (SeO_3)_2\ (OH)_2\cdot 5H_2O$
44	Ikunolite	脆硫铋矿	三方	硒化物	$Bi_4\ (S,\ Se)_3$
45	Ilinskite	伊尔宁斯基石	斜方	硒酸盐	$NaCu_5O_2\ (SeO_3)_2Cl$
46	Jeromite	硒硫砷矿	无定形	硒化物	$As\ (S,\ Se)_2$
47	Jolliffeite	硒砷镍矿	等轴	硒化物	$(Ni,\ Co)\ AsSe$
48	Junoite	朱诺石	单斜	硫盐	$Pb_3Cu_2Bi_8\ (S,\ Se)_{16}$
49	Kawazulite	硒碲铋矿	三方	硒化物	$Bi_2\ (Te,\ Se,\ S)_3$
50	Kitkaite	硒碲镍矿	三方	硒化物	$NiTeSe$
51	Klockmannite	硒铜蓝	六方	硒化物	$CuSe$
52	Krutaite	方硒铜矿	等轴	硒化物	$CuSe_2$
53	Kullerudite	斜方硒镍矿	斜方	硒化物	NiSe2
54	Laitakarite	硫硒铋矿	三方	硒化物	$Bi_4\ (Se,\ S)_3$
55	Laphamite	硒雌黄	单斜	硒化物	$As_2\ (Se,\ S)_3$
56	Luberoite	硒铂矿	单斜	硒化物	Pt_5Se_4
57	Makinenite	三方硒镍矿	三方	硒化物	$NiSe$
58	Mandarinoite	水硒铁石	单斜	亚硒酸盐	$Fe_2Se_3O_9\cdot 6H_2O$
59	Marthozite	硒铜铀矿	斜方	亚硒酸盐	$Cu\ (UO_2)_3\ (SeO_3)_3\ (OH)_2\cdot 7H_2O$
60	Mgriite	莫格里石	等轴	硫盐	Cu_3AsSe_3
61	Molybdomenite	白硒铅石	单斜	亚硒酸盐	$PbSeO_3$
62	Mozgovaite	莫兹戈娃石	斜方	硫盐	$PbBi_4\ (S,\ Se)_7$
63	Naumannite	硒银矿	斜方	硒化物	Ag_2Se
64	Nevskite	三方硒铋矿	三方	硒化物	$Bi\ (Se,\ S)$
65	Nordstromite	硒硫铋铜铅矿	单斜	硫盐	$Pb_3CuBi_7\ (S_{10}Se_4)$
66	Olsacherite	硒铅矾	斜方	硫酸盐	$Pb_2\ (SeO_4)\ (SO_4)$
67	Oosterboschite	硒铜钯矿	斜方	硒化物	$(Pd,\ Cu)_7Se_3$
68	Orlandiite	奥兰地石	三斜	卤化物	$Pb_3\ (Cl,\ OH)_4\ (SeO_3)\ \cdot H_2O$
69	Padmaite	硒铋钯矿	等轴	硒化物	$PdBiSe$
70	Palladseite	等轴硒钯矿	等轴	硒化物	$Pd_{17}Se_{15}$
71	Paraguanajuatite	副硒铋矿	三方	硒化物	$Bi_2\ (Se,\ S)_3$
72	Pekoite	皮硫铋铜铅矿	斜方	硫盐	$PbCuBi_{11}\ (S,\ Se)_{18}$
73	Penroseite	硒铜镍矿	等轴	硒化物	$(Ni,\ Co,\ Cu)\ Se_2$
74	Penzhinite	硒硫金银铜矿	六方	硒化物	$(Ag,\ Cu)_4Au\ (S,\ Se)_4$
75	Permingeatite	硒锑铜矿	四方	硫盐	Cu_3SbSe_4
76	Petrovicite	硒铋铅汞铜矿	斜方	硫盐	$PbHgCu_3BiSe_5$
77	Petrovskaite	硒硫金银矿	单斜	硒化物	$AuAg\ (S,\ Se)$
78	Piretite	含水硒钙铀矿 *	斜方	亚硒酸盐	$Ca\ (UO_2)_3\ (SeO_3)_2\ (OH)_4\cdot 4H_2O$
79	Poubaite	硒碲铋铅矿	三方	硒化物	$PbBi_2Se_2\ (Te,\ S)_2$

续表

序号	英文名	中文名	晶系	分类	化学式
80	Proudite	硒硫铋铅矿	单斜	硫盐	$(Pb, Cu)_8Bi_{9-10}(S, Se)_{22}$
81	Sabatierite	硒铊铜矿	四方	硒化物	Cu_4TlSe_3
82	Sederholmite	六方硒镍矿	六方	硒化物	NiSe
83	Selenium	自然硒	三方	自然元素	Se
84	Selenostephanite	硒脆银矿	斜方	硫盐	$Ag_5Sb(Se, S)_4$
85	Skippenite	碲硒铋矿	三方	硒化物	$Bi_2Se_2(Te, S)$
86	Sophiite	氯硒锌石	斜方	亚硒酸盐	$Zn_2(SeO_3)Cl_2$
87	Soucekite	铋车轮矿	斜方	硫盐	$PbCuBi(S, Se)_3$
88	Stilleite	方硒锌矿	等轴	硒化物	ZnSe
89	Sudovikovite	肖德威石	三方	硒化物	$PtSe_2$
90	Telluronevskite	硒碲铋矿	三方	硒化物	Bi3TeSe2
91	Tiemannite	灰硒汞矿	等轴	硒化物	HgSe
92	Tischendorfite	硒汞钯矿	斜方	硒化物	$Pd_8Hg_3Se_9$
93	Trogtalite	硬硒钴矿	等轴	硒化物	$CoSe_2$
94	Trustedtite	单斜硒镍矿	等轴	硒化物	Ni_3Se_4
95	Tsnigriite	硒硫碲铅银矿	单斜	硫盐	$Ag_9SbTe_3(S, Se)_3$
96	Tyrrellite	狄瑞尔矿	等轴	硒化物	$(Cu, Co, Ni)_3Se_4$
97	Umangite	红硒铜矿	斜方	硒化物	Cu_3Se_2
98	Verbeekite	硒钯矿	单斜	硒化物	$PdSe_2$
99	Watkinsonite	硒铋铜铅矿	单斜	硫盐	$PbCu_2Bi_4(Se, S)_8$
100	Weibullite	灰硒铋铅矿	斜方	硫盐	$Ag_{0.3}Pb_{5.3}Bi_{8.3}Se_6S_{12}$
101	Wilkmanite	斜硒镍矿	单斜	硒化物	Ni_3Se_4
102	Wittite	威硒硫铋铅矿	单斜	硫盐	$Pb_3Bi_4(S, Se)_9$

已发现的百余种硒矿物中，首次在中国发现的仅两种：即硒锑矿（Antimonselite，Sb_2Se_3）和单斜蓝硒铜矿（Clinochalcomenite，$CuSeO_3 \cdot 2H_2O$）。

单斜蓝硒铜矿的发现最先在《科学通报》上进行了报道（雒克定等，1980），产于泥盆纪三河组碳质硅质板岩破碎带中，为一铀矿化点的氧化带，与水钒铜矿、蓝硒铜矿、红硒铜矿、孔雀石密切共生。

硒锑矿就是我国首先于1993年发现的一种硒化物类新矿物，它最先由陈露明（1993）在贵州504铀汞钼多金属矿床内的含铀方解石石脉中发现，共生矿物有硒汞矿、白硒铁矿、硒铅矿以及大量尚未确定的硒矿物。闵茂中（1995）在湖南坌头碳硅泥岩型铀矿床中检出了数量多，单体粒度为0.1～0.5mm的硒锑矿，并采用魏森堡单晶X射线法首次精确测定了硒锑矿单晶的结构参数。硒锑矿已被IMA CNMMN（国际矿物学会及新矿物命名委员会）正式批准为新矿物，首次发现的标本存于中国地质博物馆。

笔者在渔塘坝发现的并定量分析的硒矿物有单质硒、硒铜矿、硒铜蓝、蓝硒铜矿，作了定性研究，并认为可能存在的硒矿物有硒银矿、硒钼矿和白硒铁矿（姚林波，高振敏，2001；朱建明等，2001）。

刘家军、郑明华等人（1997）在拉尔玛硒金矿床中也发现大量硒矿物的共生组合。

已发现的硒矿物按照新DANA分类（1997），可分为六大类：

（1）自然元素：目前仅发现自然硒Se一种。

(2) **氧化物：仅发现氧硒石**（SeO_2）**一种。**

(3) **卤化物：仅奥兰地石**（Orlandiite Pb_3（Cl，OH$)_4$（SeO_3）·H_2O）**一种。**

(4) **硒化物：发现** 60 **种。如硒汞矿** HgSe、**硒镍矿** $NiSe_2$、**硒银矿** Ag_2Se **等。**

(5) **硫盐：发现** 19 **种。如辉硒铅铋矿** $PbBi_2$（S，Se$)_4$、**砷硒黝铜矿**（Cu，Zn，Ag$)_{12}$ -（As，Sb$)_4$（Se，S$)_{13}$。

(6) **含氧酸盐：其中**

硒酸盐：2 **种，如黄硒铅矿** $PbSeO_4 \cdot H_2O$。

亚硒酸盐：16 **种，如蓝铜硒矿** $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$。

复合硫酸盐：仅一种，即硒铅矾 Olsacherite Pb_2（SeO_4）（SO_4）。

复合碘酸盐：仅发现一种，Carlosruizite $K_6(Na, K)_4Na_6Mg_{10}(SeO_4)_{12}(IO_3)_{12} \cdot 12H_2O$。

已发现的 102 **种硒矿物中，硒化物、硫盐及亚硒酸盐占了绝大多数，而其它种类硒矿物数量甚少。**

从表 6-9 **可以看出，**102 **种硒矿物中，硒化物有** 60 **种，占了绝大多数。与硒结合形成矿物的元素有：过渡族元素组** Fe - Co - Ni - Cu - Zn - Mo，**分散元素组** Te - Tl - Cd，**贵金属元素组** Pd - Pt - Au - Ag，**碱金属和碱土金属组** Na - K - Mg - Ca，**非金属元素组** H - O - S - I - Cl，**其它** As - Sb - Bi - U - Pb - Hg。**表** 6-10 **列出了** Se **与这些元素的结合情况。**

表 6-10　硒与其它元素的结合情况

元素	Cu	Co	Ni	Fe	Zn	Mo	Te	Tl	Cd	Pd	Pt	Au	Ag	As
数量	40	9	10	7	3	1	7	3	2	6	3	3	14	7
元素	Sb	Bi	U	Pb	Hg	Na	K	Ca	Mg	H	O	S	I	Cl
数量	6	24	2	18	5	2	2	1	1	13	21	30	1	7

由表 6-10 **可以看出，能与硒结合形成矿物的** 28 **种元素中，**Cu **居于首位，有** 40 **种硒矿物含** Cu；**其次是** S，30 **种**；Bi、Pb、Ag、Ni **分别有** 24、18、14 **和** 10 **种。硒主要与亲铜元素相结合，其次为亲铁的元素。因此，只有亲硫（亲铜）、亲铁元素与** Se **具有相容性。而仅仅在表生氧化带才出现与个别亲石元素（如** U）**的结合。从一个侧面可以反映出与硒相容元素的硫化物矿床的开采是硒的主要工业来源，而世界上大型铜矿的开采和生产情况会直接影响硒的产量和价格波动。**

八、硒的矿床类型

硒矿床成因类型的划分存在一定的困难，这涉及到对稀有、分散元素矿床的认识问题。传统的观点认为分散元素没有独立的矿床。但这种概念需要转变，这是因为分散元素在特殊的地质、地球化学条件下，可以在地壳的某个部位富集，形成不同规模的堆积（矿床），而且可以归结为不同的矿床成因类型；现代冶炼技术几乎可以提取矿石中的所有有用的组分，这必然促进对矿物原材料综合利用需求的增长，通过“副产品”提取的某些分散元素（划为“伴生元素”），可能因为工业需求的不同而成为主要被利用的对象。“矿床”和“有用矿物”的概念随国民经济的发展和技术的进步而发生变化，矿床的概念取决于对这种或那种有用组分的特殊需求。因此，我们认为不论硒其以何种形式存在（类质同象、硒独立矿物等），只要矿床中硒的含量具有利用的价值（研究价值和工业利用价值），就可

以有条件地划分为硒矿床。因此，对于像 Sudbury 这样的岩浆 Cu - Ni 硫化物矿床，其硒的储量可达几千吨，把它归结为大型硒矿床，应该是非常合理的（Sindeeva，1964）。

根据成矿作用的不同，可以把硒矿床分为两大类，即内生矿床和外生矿床。

（一）内生矿床

又分为岩浆成因、火山成因及热液成因三种成因类型。

1. 岩浆成因的硒矿床

岩浆熔离铜 - 镍硫化物矿床 为最主要的硒矿床。矿床的母岩通常为辉长岩，矿层常分布于侵入体的底部，矿层一般很大，从几百米到数平方公里。矿石分为硫化物的和浸染状的两类。共生矿物主要是磁黄铁矿、黄铜矿和镍黄铁矿，含有少量黄铁矿、砷黄铁矿、辉钴矿、针镍矿、碲金矿、碲镍矿、碲银矿。矿床中硒以类质同象存于硫化物晶格中，特别富集于黄铜矿中。各种硫化物中硒的含量为 0.002‰～0.01%，个别达 0.017%。属于本类矿床有加拿大肖德贝里矿床、非洲英西哇矿床、中国甘肃金川白家嘴子金硒铜镍硫化物矿床。该矿床类型是目前硒的主要来源。

2. 火山成因的硒矿床

硒富集于自然硫及斑脱岩矿床中。

火山成因自然硫中含有大量的硒，它们组成固溶体，夏威夷群岛的自然硫中含硒为 5.18%，利帕里群岛为 1.03%，新西兰为 0.19%～0.30%，本类矿床规模一般不大。

美国怀俄明州有若干不大的硒矿，产于部分变为斑脱岩的渐新统中性长石火山灰层位中，硒的矿化作用与延伸距离很远的两个层位有关，呈硒化物或硒酸盐形式，硒平均含量为 0.03%～0.05%。

3. 热液成因的硒矿床

石英 - 黑钨矿 - 铋矿类型 硒存于硫化物内，通常含量为 $n\times10^{-5}$，其中铋硫化物中硒特别高，可达 0.02%。本类矿床中 Te 比 Se 高，该类矿床的实用价值尚不明显。

锡石 - 石英 - 硫化物类型 硒和碲富集于矿化作用晚期，以铅、铋和银的硫盐沉淀为特点。前苏联有此类矿床。

黄铜矿 - 辉钼矿型（细脉浸染型铜 - 钼矿床或斑岩铜矿） 是伴生硒矿的重要类型之一。矿床在成因上和空间上与中酸性花岗岩类侵入体有密切关系，矿化作用主要与区域破裂和共轭裂隙有关，矿体呈网状脉及带状。矿物成分主要有黄铁矿、黄铜矿和辉钼矿，脉石矿物主要为石英和碳酸盐，围岩受绢云母化、矽化和绿泥石化。硒的矿化与辉钼矿、黄铜矿、黄铁矿相联系，仅有个别为数不多的硒矿物（硒铜银矿、红硒铜矿），通常硒在晚期矿物中较富集。许多矿床中的辉钼矿中，硒含量达 0.03%，黄铜矿中 0.01%，黄铁矿中 0.0063%。本类矿床为铜组的巨大矿床，硒可作为副产品提取。

黄铁矿型（海相火山 - 热液矿床） 矿床一般与火山成因的细碧角斑岩紧密相关，矿体呈透镜状，矿层为不规则矿体，矿物成分有黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿，次为黝铜矿、方铅矿、斑铜矿、磁黄铁矿、橙黄斑铜矿、硫铜锗矿等，围岩多为绢云母化、绿泥石化。硒是所有黄铁矿矿石的标准伴生元素，主要以类质同象存在于硫化物中，硒含量一般为 $n\times10^{-5}$，在黄铁矿、黄铜矿中硒有时可达 0.1%，但在富含闪锌矿的铁矿石中，硒含量较低，不超过万分之几。本类矿床是提炼硒的主要来源之一，硒的储量很大，如前苏联的乌拉尔，中国甘肃白银厂矿床。

辉钴矿－硒化物－碲化物类型　矿床成因上与分类复杂的中酸性花岗岩侵入体有联系，矿化作用发生在范围不大的破碎处、断裂带、裂隙处、挤压弯曲处。矿物主要是辉钴矿，较少有方铅矿、砷钴矿、砷黄铁矿、黄铁矿、辉砷镍矿、自然铋、黄铜矿、方铅矿、辉碲铋矿、碲银矿、硒铅矿、硒铋矿，硒化物和碲化物是与钴的硫砷化物同时沉淀。硒在矿石中含量为0.002%～0.0001%。本类矿床属综合利用矿床，如前苏联的谢姆冒矿床。

硒化物矿床（独立的硒矿床）　矿石中以硒化物为主，本类矿床非常罕见。包括目前已知的硒化物矿床是玻利维亚的巴卡哈卡（pacajake）矿床，产于泥盆纪页岩中，靠近巴卡哈卡背斜，硒的矿化作用与重晶石－菱铁矿脉有关，组成管状矿体，主要矿物为硒镍矿，矿床中硒含量可达百分之几十。

沥青铀矿－硒化物型　成因上与酸性、中酸性花岗岩有关。多数高温热液和中温热液的铀矿总是含有硒。通常形成独立矿物（铜、铅、汞、铋的硒化物），在高温热液铀矿中，硒化物与沥青铀矿、辉铜矿、硫钴矿、铋锑铅矿、硒硫镍矿及自然铜共生。如刚果喀坦加矿床、加拿大阿萨巴斯矿床。

金－硒型　如德国的Korbach附近的Eisenberg矿床，中国拉尔玛的金－硒矿床。

方铅矿－闪锌矿型　该类型矿床主要产于火山沉积地层中，呈透镜体，主要金属矿物有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黝铜矿和黄铜矿。硒不形成自己的独立矿物，而呈类质同象进入方铅矿、闪锌矿、黄铁矿的格架中，其含量可达0.02%，矿床储量大。如前苏联阿尔泰多金属矿床，赣北城门山铜矿。

辰砂－辉锑矿型　矿体产于砂岩或石英岩中，呈层状，次为矿脉和网状脉，矿物有辰砂、辉锑矿、黄铁矿、白铁矿，有时有碲化物。汞矿中，灰硒汞矿－汞的硒化物与黑辰砂形成类质同象系列，规模不大。在我国云南、贵州、湖南汞矿区发现有硒化物存在。

（二）外生矿床

铁帽型残积矿床　硫化物矿石氧化时，硒主要是单质的或铁的化合物（黄钾铁矾）形式从溶液中沉淀下来，通常在氧化带中硒含量与原生矿石几乎相等，硒可在淋滤亚带中，有某些富集，在那里它与硫酸盐一起聚集。生于淋滤亚带的黄钾铁矾和自然银，特别富含硒。硒在氧化带中含量为0.001%～0.0001%，在淋滤亚带，含量为0.1%～0.01%，个别达1%。

钾钒铀矿－铀黑型　本类矿床可分为淋滤的钾钒铀矿和黑色沥青质、碳质页岩型的沉积铀矿（也包括含铀的磷酸盐）。硒存于两类型的矿床中。有自然硒晶体存在，长达2cm，与钾钒铀矿、钒云母、石膏、硒铁矿、硒铅矿、硒铜银矿共生。硒在矿石中的含量由万分之几到十万分之几。

砂岩铜矿床（沉积砂岩铜矿）　矿体呈透镜状、似层状，主要矿物有辉铜矿、黄铜矿、斑铜矿和黝铜矿等。伴生的硒主要分布于辉铜矿、黄铜矿中。矿体顶板可见硒的独立矿物，如红硒铜矿、辉硒银矿、硒铅矿、硒铜银矿等。

黑色岩系中的硒矿床　可分为伴生硒矿和独立硒矿两大类。

黑色岩系中的伴生硒矿主要指赋存在目前已知的镍钼矿床、银钒矿床、钒矿床中的硒金属。如产在震旦系陡山沱组的湖北兴山白果园银钒矿床、下寒武牛蹄塘组的湖南天门山镍钼矿床。

独立的硒矿床的例子仅在早二叠系茅口组顶部的含碳硅质岩段发现一小型矿床，即湖

北恩施渔塘坝硒矿床等。渔塘坝硒矿床被认为是中国沉积型独立硒矿床的典型例子，含矿岩性主要是一套浅海相黑色薄层碳质硅质岩，一般硒含量为 0.01%～0.259%，最高达 0.839%，矿体为层状，厚 8～10m，长大于 3km，主要矿石类型为含碳质硅质岩型硒矿石，硒主要呈分散状产出。

第二节　中国若干典型含硒建造的地球化学特征

硒是一种典型的分散元素，由于在地壳中平均含量很低（一般为 10^{-9}～10^{-6}）而又十分分散的特性，故传统上认为很难形成独立矿床，多以伴生元素的方式赋存在其它元素矿床内（涂光炽，1994）。目前硒的工业来源主要局限于与火山作用有关的一些矿床中，如与火山作用有关的金银矿床，与贱金属有关的块状硫化物矿床等，其它硒的来源甚少(Huston，1995；Bjerkgard and Bjorlykke，1996；So C - S 等，1995)。由于其很难形成独立矿床，国内外近年来对硒的成矿机制研究十分薄弱，没有大的进展，所积累的硒的地球化学资料也相当缺乏。

近十年来特别是自 1987 年成立了“含金属黑色页岩”的国际对比计划（IGCP254）以来，在我国南方广泛发育的黑色岩系中相继发现了一批与之有关的金属矿床，如 Ni、Mo、Ag、V、Au、U、Cu 等（张爱云等，1987；毛裕年等，1989；陈超等，1986)。与此同时，关于黑色岩系中富含硒的报道也随之增多，相继发现了川西北拉尔玛地区、陕南紫阳、岚皋地区、湘西北地区、湘黔地区和鄂西地区寒武纪和部分二叠纪富硒地层，以及拉尔玛硒 - 金矿床和渔塘坝硒矿床等一批含硒矿床（刘家军等，1997；宋成组，1989；雒昆利，1995；Wen and Qiu，2002)。

值得注意的是，这些高硒地层的时代多为早寒武世，并且高硒地层的岩石组合非常特征，彼此之间可以类比，具有明显的时控性和岩类的选择性。看来，硒在黑色岩系中的富集并不是偶然的，其中必然有内在的联系。本节正是在此基础上试图从含硒地层的构造背景、岩性组合、元素组合、沉积环境、硒的赋存状态等方面全面阐述含硒地层形成的地球化学机制。

一、中国若干典型含硒建造（Selenium - bearing Formation，SBF)

目前已发现的含硒地层均为下寒武统或二叠系，从岩性组合看，均为页岩（板岩）夹硅质岩，其中页岩（板岩）和硅质岩的比率在各地略有不同；从含硒地层的构造位置分析，均在扬子板块的边缘或内部。作者在 1999 年首次将包括以上共性的含硒岩石组合统称为“含硒建造”，定义为：有特定时空分布特征和特定岩性组合的含有硒及其它多元素异常的一套岩性组合，其中硒含量一般大于 5×10^{-6}。中国典型的含硒建造包括以下几类(图 6-3)。

西秦岭拉尔玛下寒武统含硒建造　本区下寒武统硒的背景值为 5.47×10^{-6}，对比地壳丰度（0.05×10^{-6})，富集系数达到 109。发育的岩石主要有硅质岩、板岩，另有少量碳酸盐岩和粉砂岩。不同的岩性中硒的含量略有不同，其中以硅质岩中的硒含量最高，达到 8.70×10^{-6}，板岩中硒的含量较少，为 3.05×10^{-6}。对比不同时代地层的硒含量，震旦系白依沟群平均硒含量为 0.16×10^{-6}，奥陶系苏里木塘组硒平均含量为 0.172×10^{-6}，志留系下统羊肠沟组硒含量为 0.947×10^{-6}，寒武纪地层的硒含量无疑远远大于其它时代的地

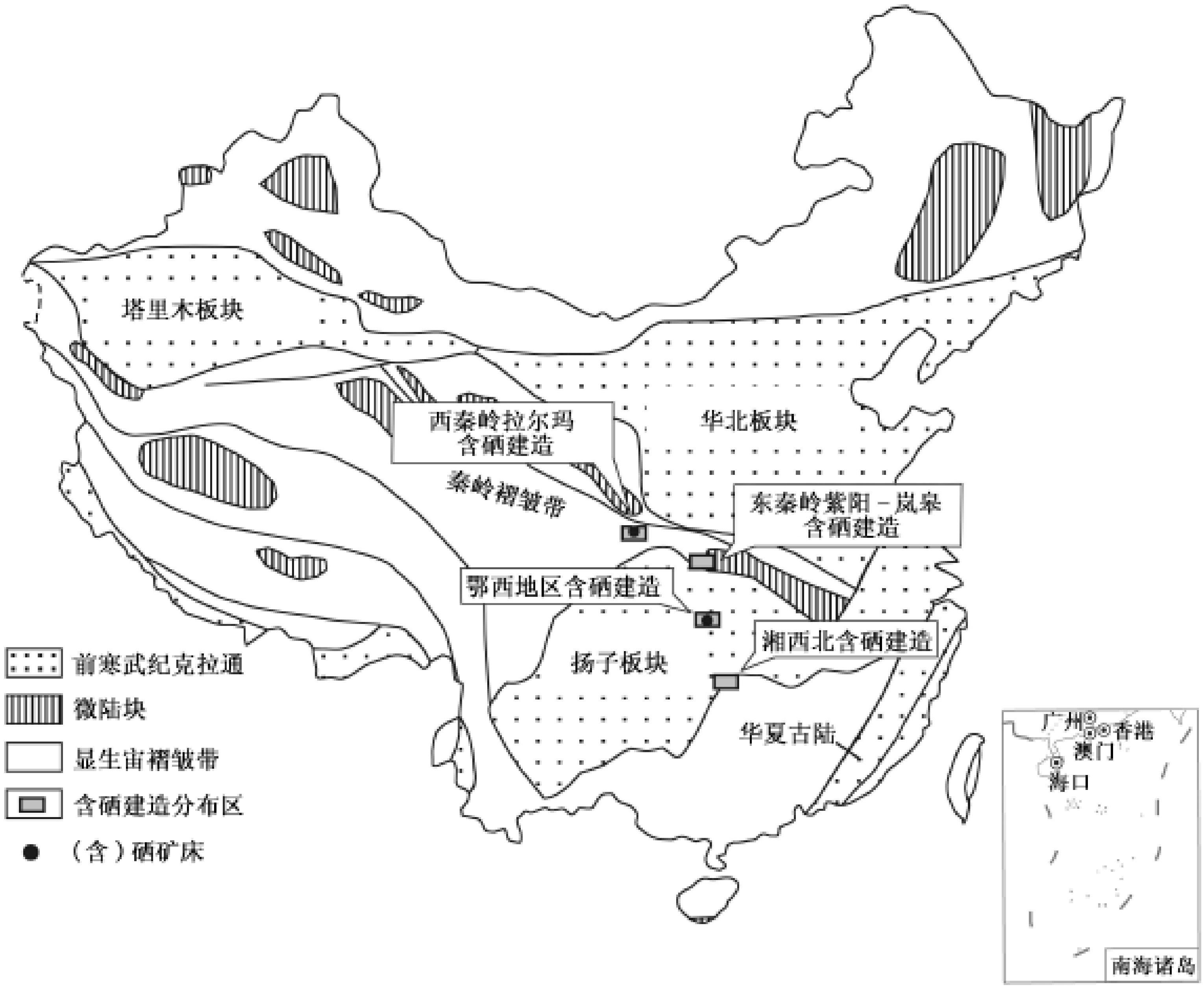


图 6-3　中国若干含硒建造和含硒矿床分布图

层，为一硒的异常层。

东秦岭紫阳、岚皋下寒武统含硒建造　紫阳、岚皋寒武系中有一定的硒富集。从岩性看，板岩中的硒含量较高，为 3.89×10^{-6}，其次为硅质岩，为 2.86×10^{-6}，灰岩中硒的含量最低，为 0.36×10^{-6}。从层位看，下寒武统下段鲁家坪组硒含量最高，平均为 7.09×10^{-6}，上段箭竹坝组硒含量为 0.78×10^{-6}，中寒武统毛坝组硒含量为 1.92×10^{-6}。总体上分析，鲁家坪组的硒含量最高，从整个秦岭地区看，鲁家坪组与西秦岭的下寒武统太阳顶群是对应的，硒的富集情况也大致相似。同时，其下伏震旦系陡山沱组的硒平均含量为 0.158×10^{-6}，与西秦岭震旦系白依沟群的硒含量也大致相当。

湘西北地区下寒武统含硒建造　湘西北下寒武统牛蹄塘组是一套富含有机质和黄铁矿的碎屑沉积岩层，主要由硅质、磷质、碳质、粘土类和云母类矿物、碳酸盐和生物碎屑组成，并富含多种金属元素。其岩性组成一般由三种岩类组成：①磷块岩层，其中硒含量 10×10^{-6}；②含磷结核碳硅质页岩，硒含量 40×10^{-6}；③黑色碳质硅质岩，硒含量 20×10^{-6}（张爱云等，1987）。

鄂西地区寒武系和二叠系含硒建造　鄂西地区各时代地层中硒均有一定的富集，下寒武统水井沱组为一套含碳硅质岩夹碳质页岩的岩性组合，其中含黄铁矿及磷质结核，硒平

均含量为 34.64×10^{-6}。除下寒武统外，二叠系是鄂西地区硒的主要富集层位，其中的渔塘坝硒矿是目前世界上发现的唯一的沉积型独立矿床，根据测试，下二叠统茅口组平均硒含量 224×10^{-6}（827 件样品，包括矿石样），上二叠统大隆组平均硒含量 37.63×10^{-6}。二叠系的岩性组合为含炭硅质岩夹含炭页岩。

除上述典型的含硒建造外，另外还有一些地区也有类似的含硒建造发育，如塔里木地区下寒武统含硒建造，主要分布在塔里木盆地北部乌什—阿克苏一带，向南到巴楚隆起地区，据钻井揭示，相应层位已相变为一套硅藻土。这套地层在塔里木盆地北部，称为玉尔吐斯组，层位是下寒武统底部，平行不整合覆于震旦系之上，岩石组合主要为含碳的泥岩和含碳的硅质岩互层，夹少量的灰岩。根据测试，硒含量为（0.64～91.1）$\times10^{-6}$，平均 25.2×10^{-6}。湘黔地区下寒武统的留茶坡组，岩性组合为黑色泥岩、页岩夹暗色薄层硅质岩，局部夹重晶石结核和透镜体，硒含量平均为 91.7×10^{-6}；皖南地区上震旦统的蓝田组，主要赋硒层位岩性组合为碳质页岩和泥灰岩，夹硅质岩和铁锰结核，硒含量变化为 0.19×10^{-6}～94.77×10^{-6}，平均 41.3×10^{-6}（李双应，1994）。

二、含硒建造的构造环境

拉尔玛地区和紫阳、岚皋地区分属于西秦岭南亚带和东秦岭的紫阳地垒，构造环境均是以裂谷作用为特征的拉张环境，湘西北地区属于扬子准地台的湘黔川鄂古坳陷区的东南侧，鄂西地区则属扬子准地台中部偏西，跨越两个不同性质的Ⅱ级构造单元——四川台坳和上扬子台坪，两者的构造环境均为以拉张作用为主的断陷盆地。可见，中国几个主要含硒建造的构造环境均表现出以拉张作用为主的特点。而且，含硒建造均发育在扬子地台和塔里木地台的边缘或内部，均与裂谷作用或同生的深大断裂有关（图 6-3）。

三、含硒建造的岩性组合及元素组合特征

若干典型含硒建造的岩性组合极具特色，以含碳硅质岩和含碳板岩为主，拉尔玛地区以硅质岩为主，而在其他地区则以含碳板岩为主。各岩石中均含有丰富的有机物质，同时也含有一定量的黄铁矿和磷结核。上述的岩性组合构成了所谓的“黑色岩系”。从含硒建造的层位看，均为寒武系和二叠系，而这两个阶段正是黑色岩系在中国广泛发育的时期。含硒建造中除富集硒外，还有大量其他元素的富集，如“黑色岩系”中比较特征的变价元素 V、U、P、Ni、Mo 等，还有典型的热水沉积指示元素 As、Ba、Sb 等，也有非正常沉积的元素 Au、PGE 等，总体上表现为多元素、非正常的元素组合。

四、沉积环境的有机地球化学和生物标志物研究

这些含硒建造的时代多在早寒武世，并且含硒建造的岩石组合非常特征，彼此之间可以类比，具有明显的时控性和岩类的选择性。看来，硒在黑色岩系中的富集并不是偶然的，与地史发展过程中特定的沉积环境有密切的关系。基于此目的，选择比较典型的下寒武统高硒地层进行有机地球化学的工作，通过其中的一些有机地球化学特征及生物标志物恢复沉积环境，阐明硒在黑色岩系中硒富集的可能因素。

（一）实验方法

样品分别选自西秦岭拉尔玛含硒建造，东秦岭紫阳、岚皋含硒建造和湘西北含硒建造。

分别选取三个地区典型样品，除去风化表面，用蒸馏水除污后粉碎过 200 目筛，干燥

后用 $CHCl_3$在索氏抽提器中抽出可溶有机质（抽提 72h）。旋干衡重后分别用石油醚、苯、二氯甲烷在硅胶氧化铝柱上分离出烷烃、芳烃和非烃组分。衡重后选取烷烃组分作气相色谱（GC），选择其中的典型样品作色谱 - 质谱联用仪分析（GC - MS）。

GC、GC - MS 在中国科学院广州地球化学研究所有机国家重点实验室完成。GC 在 HP6890 型色谱仪上进行，色谱柱为 Ht - 5 硅毛细管柱，程序升温 80～290℃，升温速率 4℃/ min。氮气作为载气，采用氢火焰离子化鉴定器（FID）。

GC - MS 在 PLATFORMⅡ型色谱 - 质谱联用分析仪上进行，升温程序为 80℃保留 5min，以 3℃/ min 升温至 310℃，保留 40min。氦气作为载气。

（二）有机地球化学和生物标志物特征

1．氯仿沥青“A”组成

氯仿沥青“A”的族组分特征列于表 6-11。从氯仿沥青“A”的丰度比较，三个地区的氯仿沥青“A”变化于 13.89×10^{-6}～27.63×10^{-6}，平均 17.98×10^{-6}，总的变化范围不

表 6-11　氯仿沥青“A”组成

样号	岩性	产地	样重 g	氯仿沥青“A”/ mg	丰度 μg/ g	烷烃 mg	烷烃 %	芳烃 mg
WQ - 8	炭质板岩	拉尔玛	108	1.8	16.67	0.8	44.44	0.1
L - 1 - 1	含炭硅质岩	拉尔玛	100	1.4	14.00	0.4	28.57	0.1
L - 6	含炭硅质岩	拉尔玛	90	1.9	21.11	0.4	21.05	0.5
EJ - 8	炭质板岩	紫阳	48	0.7	14.58	0.3	42.86	0.1
EJ - 16	含炭硅质岩	紫阳	76	2.1	27.63	0.8	38.10	0.3
SC - 7	炭质页岩	湘西北	72	1.0	13.89	0.5	50.00	0.1

样号	芳烃 %	非烃 mg	非烃 %	沥青 mg	沥青 %	总烃 %	非烃 + 沥青 %	（非烃 + 沥青）/ 总烃
WQ - 8	5.56	0.7	38.89	0.2	11.11	50.00	50.00	1.0
L - 1 - 1	7.14	0.5	35.71	0.4	28.57	35.71	64.29	1.8
L - 6	26.32	0.8	42.11	0.2	10.53	47.37	52.63	1.1
EJ - 8	14.29	0.2	28.57	0.1	14.29	57.14	42.86	0.8
EJ - 16	14.29	1	47.62	0	0.00	52.38	47.62	0.9
SC - 7	10.00	0.2	20.00	0.2	20.00	60.00	40.00	0.7

大。硅质岩、板岩、灰岩中氯仿沥青“A”含量变化也没有一定的规律。总体上氯仿沥青“A”的含量较低。从族组分比较，烷烃含量一般大于芳烃含量。在硅质岩中烷烃一般小于非烃的含量，但在板岩中，烷烃含量大于非烃含量，沥青质含量在各类岩石中均较低，最大不超过 30%。从（非烃 + 沥青质）/ 总烃的比值来看，硅质岩中比值均大于或接近 1，而在板岩中此比值小于 1。总的比较，无论是硅质岩还是板岩，都具有高饱和烃、低芳烃和高非烃的族组分分布特点，表现出以富含类脂化合物和蛋白质为特点的低等水生生物来源的腐泥型有机质的特点。

2．正构烷烃和类异戊二烯烃

从气相色谱分析，饱和烃馏分的碳数分布范围较窄，主要在 C_{15} - C_{31}，个别延伸到 C_{33}，

总体表现为碳数集中分布在 C_{15} - C_{25} 之间的中等分子量，主峰碳数为 C_{15} - C_{18} 的前高峰型的正构烷烃分布特点。OEP 变化于 1.13～1.31，平均 1.18，不具备明显的奇偶优势（图 6-4）。

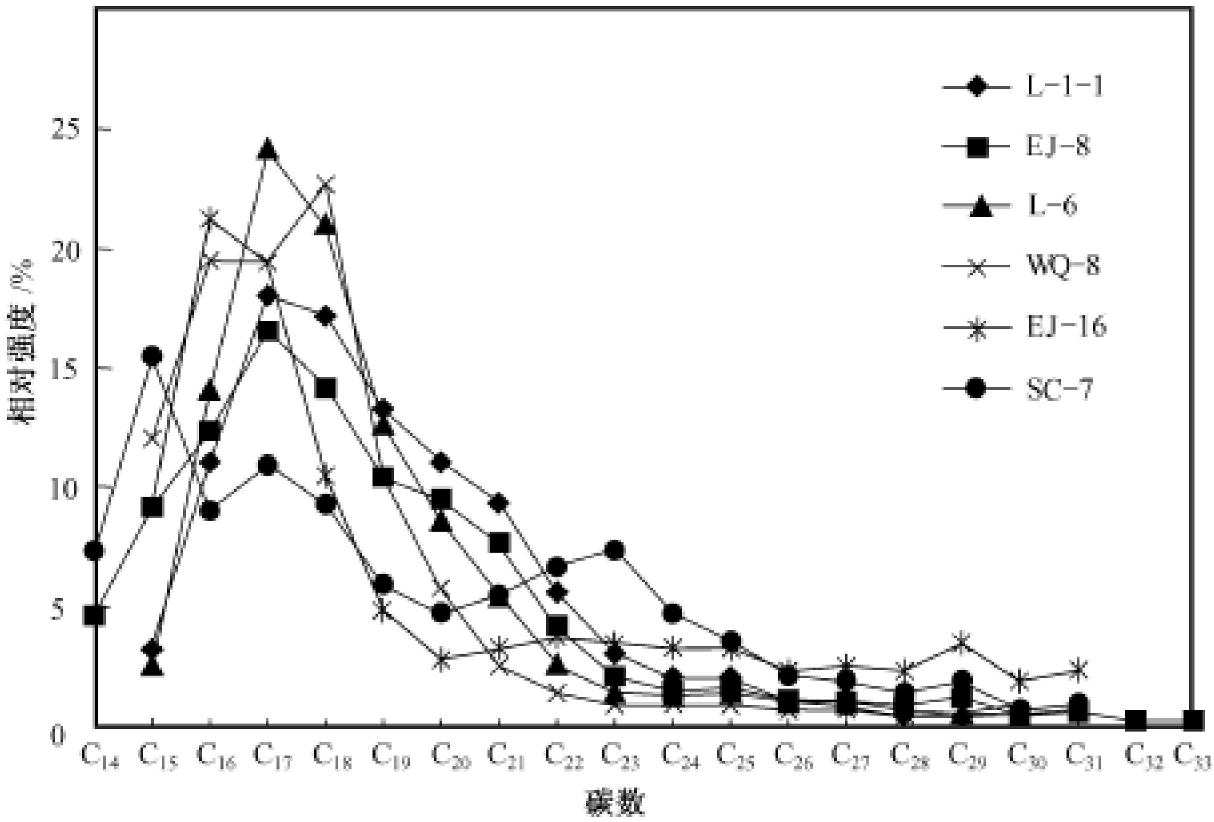


图 6-4　正构烷烃碳数分布图

研究认为，主峰碳数为 C_{15} - C_{17}，C_{20-}/C_{20+} 比值远大于 1 是某些低等浮游生物的特点（包括细菌和藻类），如 nC_{17} 占优势是绿藻的特征，而 nC_{15} 占优势则是某些褐藻的特征（Clark and Blumer，1967）。显然，三个地区的正构烷烃的分布特点明显不同与以高碳数主峰，高分子量正构烷烃占优势，显著的奇偶优势为特点的高等植物或混有高等植物的正构烷烃分布特点。而与海相藻类生物来源的正构烷烃分布特点较一致（Lijmbach，1975；吴庆余等，1998）。

类异戊二烯烃类以姥鲛烷（Pr）和植烷（Ph）为主，从 Pr/Ph 比值看除 EJ - 16 样品外均小于 1（表 6-12），一般认为 Pr/Ph < 1 是指示缺氧还原沉积环境，而 Pr/Ph > 1 则是氧化

表 6-12　正构烷烃和类异戊二烯烃主要参数指标

样号	主碳峰	C_{20-}/C_{20+}	OEP	Pr/Ph	Pr/nC_{17}	Ph/nC_{18}
WQ - 8	C_{18}	8.92	1.13	0.76	0.63	0.71
L - 1 - 1	C_{17}	2.85	1.31	0.81	0.71	0.77
L - 6	C_{17}	4.94	1.17	0.68	0.45	0.77
EJ - 8	C_{17}	3.34	1.14	0.62	0.44	0.83
EJ - 16	C_{16}	2.12	1.19	1.03	0.40	0.71
SC - 7	C_{15}	1.70	1.18	0.72	0.46	0.74

条件（Volkman and Maxwell，1986）。无疑，三个地区的比值均指示了还原的沉积环境。可能在某些地区或沉积阶段处于弱氧化或弱还原的环境（EJ - 16）。

3. 萜烷

从 m/z191 质量色谱图上检测出较为完整的长链三环萜烷系列化合物（图 6-5）。碳数

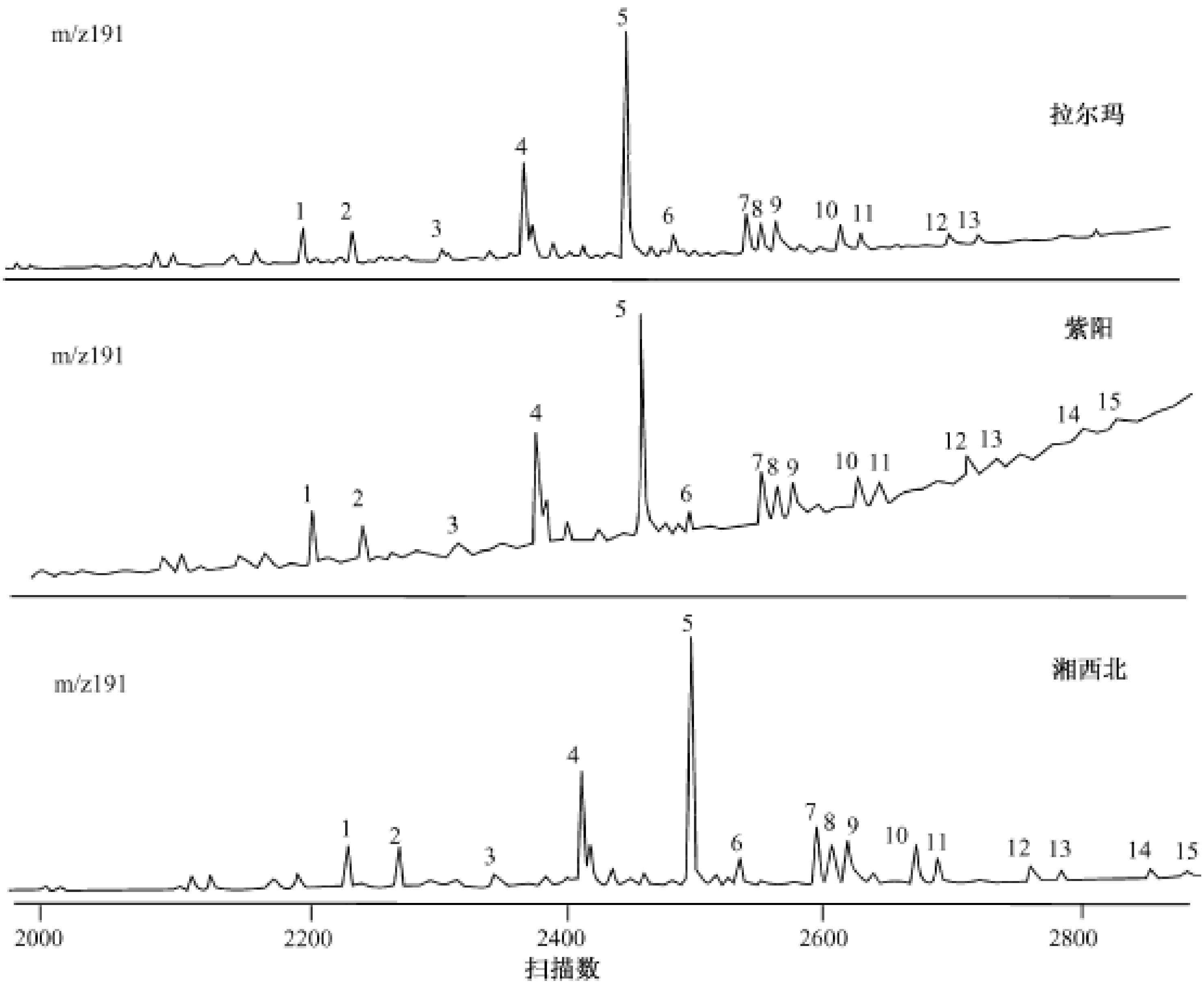


图 6-5　三个地区样品中三环萜烷的质量色谱图

分布范围为 C_{20}～C_{29}，其中以 C_{21} 和 C_{23} 为主。据研究，三环萜烷的大量出现是细菌和藻类来源的可靠的标志（Ourisson et al.，1982；Azevedo and Aquino Neto，1992）。同时，考虑到三环萜烷的抗生物降解能力很强，甚至超过藿烷（Connan，1980）。因此，在老地层中，我们认为三环萜烷的存在和出现是菌藻生物来源的最可靠的指标之一。

从 m/z191 质量色谱图上还检出完整的五环三萜烷（藿烷）（图 6-6）。从 Ts、Tm 开始，一直延伸到 C_{34}，部分样品可至 C_{35}。藿烷的大量而广泛的存在也是菌藻生物来源的可靠的指标，尽管有少量的事实证明某些高等植物中发现藿烷的前驱（王启军等，1988），但是有机质存在的时代似乎限制了高等植物的来源，同时可溶有机质中低的芳烃馏分也支持了这一点。可见，三个地区大量存在的藿烷系列标志着其母质来源主要是菌藻类生物，可能以蓝绿藻为主。

4．甾烷

甾烷的组成比较复杂。低分子量以妊甾烷和升妊甾烷为主。规则甾烷中有丰富的 C_{27}、C_{28} 和 C_{29}，以 C_{29} 甾烷为优势。重排甾烷含量稀少（图 6-7）。

甾烷的来源似乎比较复杂。一般认为，C_{27} 甾烷来自水生生物，C_{28} 甾烷为海洋藻类繁盛的标志，C_{29} 甾烷指示高等植物的输入。鉴于这一观点，Huang 等（1979）首先用 C_{27} - C_{28} - C_{29} 甾烷同系物作三角图来区分不同的生态系统。但是，越来越多的研究表明，高的

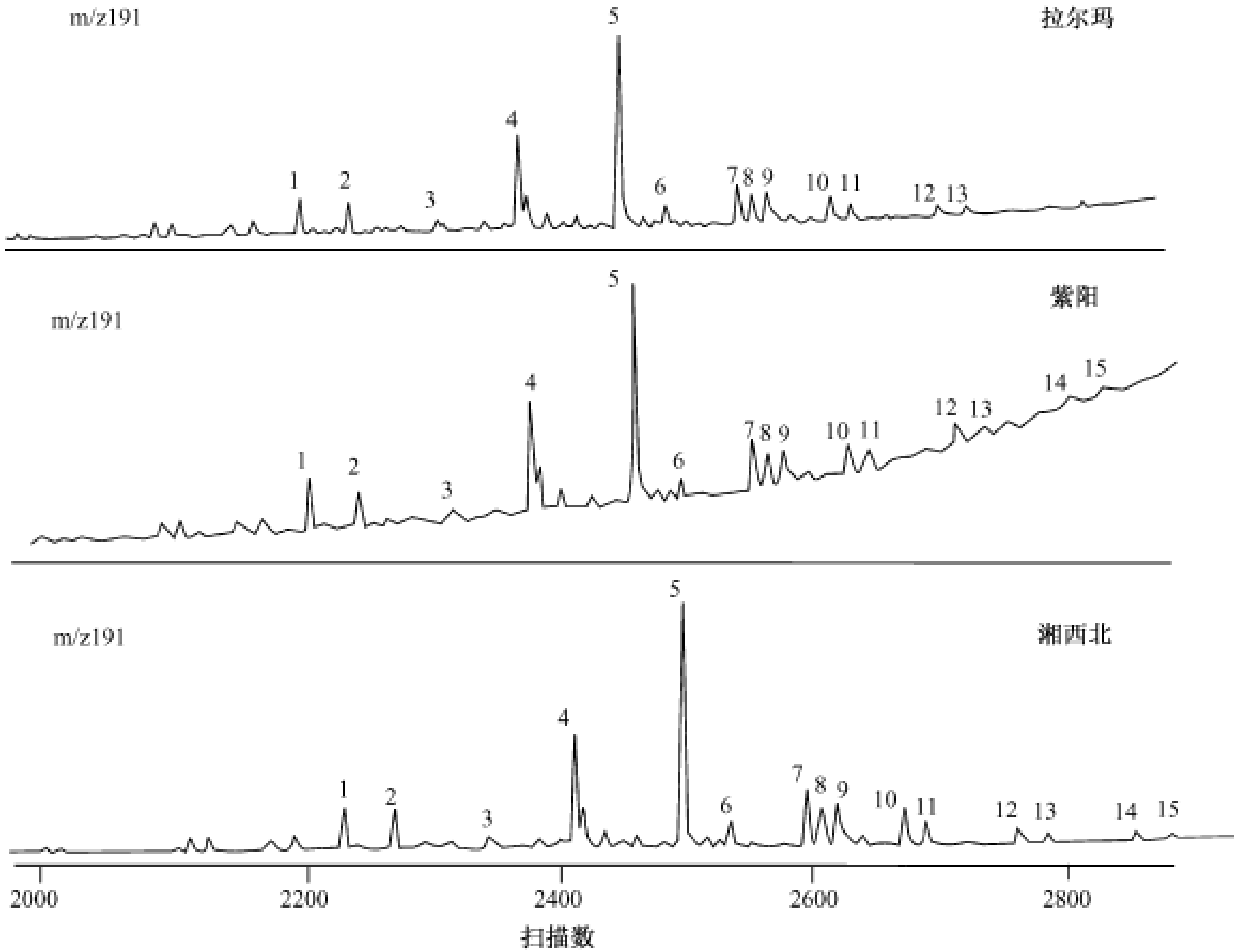


图 6-6　三个地区样品中五环三萜烷（藿烷）的质量色谱图

1—22，29，30 - 三降藿烷 - II（Ts）；2—22，29，30 - 三降藿烷（Tm）；3—17α（H），21β（H） - 18，30 - 二降藿烷（C_{28}）；4—17α（H），21β（H） - 30 - 降藿烷（C_{29}）；5—17α（H），21β（H） - 藿烷（C_{30}）；6—17β（H），21α（H） - 藿烷（C_{30} - 莫烷）；7—17α（H），21β（H） - 29 - 升藿烷 22S（C_{31}22S）；8—17α（H），21β（H） - 29 - 升藿烷 22R（C_{31}22R）；9—伽马蜡烷；10—17α（H），21β（H） - 29 - 二升藿烷 22S（C_{32}22S）；11—17α（H），21β（H） - 29 - 二升藿烷 22R（C_{32}22R）；12—17α（H），21β（H） - 29 - 三升藿烷 22S（C_{33}22S）；13—17α（H），21β（H） - 29 - 三升藿烷 22R（C_{33}22R）；14—17α（H），21β（H） - 29 - 四升藿烷 22S（C_{34}22S）；15—17α（H），21β（H） - 29 - 四升藿烷 22R（C_{34}22R）

C_{29}甾烷的含量并不代表高等植物的输入。我们考虑可能取决于两个原因：①研究发现，在绿藻中经常发现含有丰富的 24 - 乙基甾醇（C_{29}）（Djerassi，1981）；②更重要的原因可能是三个地区都是比较老的地层，在漫长的地质过程中遭受了很严重的降解作用（包括生物降解和热降解），反射率的数据（表 6-15）支持了这一观点。而对于 C_{27} - C_{28} - C_{29}系列的甾烷，它的降解顺序是 $C_{27} > C_{28} > C_{29}$，因此，从现在的数据往往表现出 C_{29}甾烷的优势（Kenneth，1995）。目前大量的研究，包括前寒武纪有机质的研究均支持这一结论（吴庆余，1986）。

所以，结合上面的研究，三个地区中的有机质前体可能主要还是菌藻类生物，沉积环境主要为还原环境。

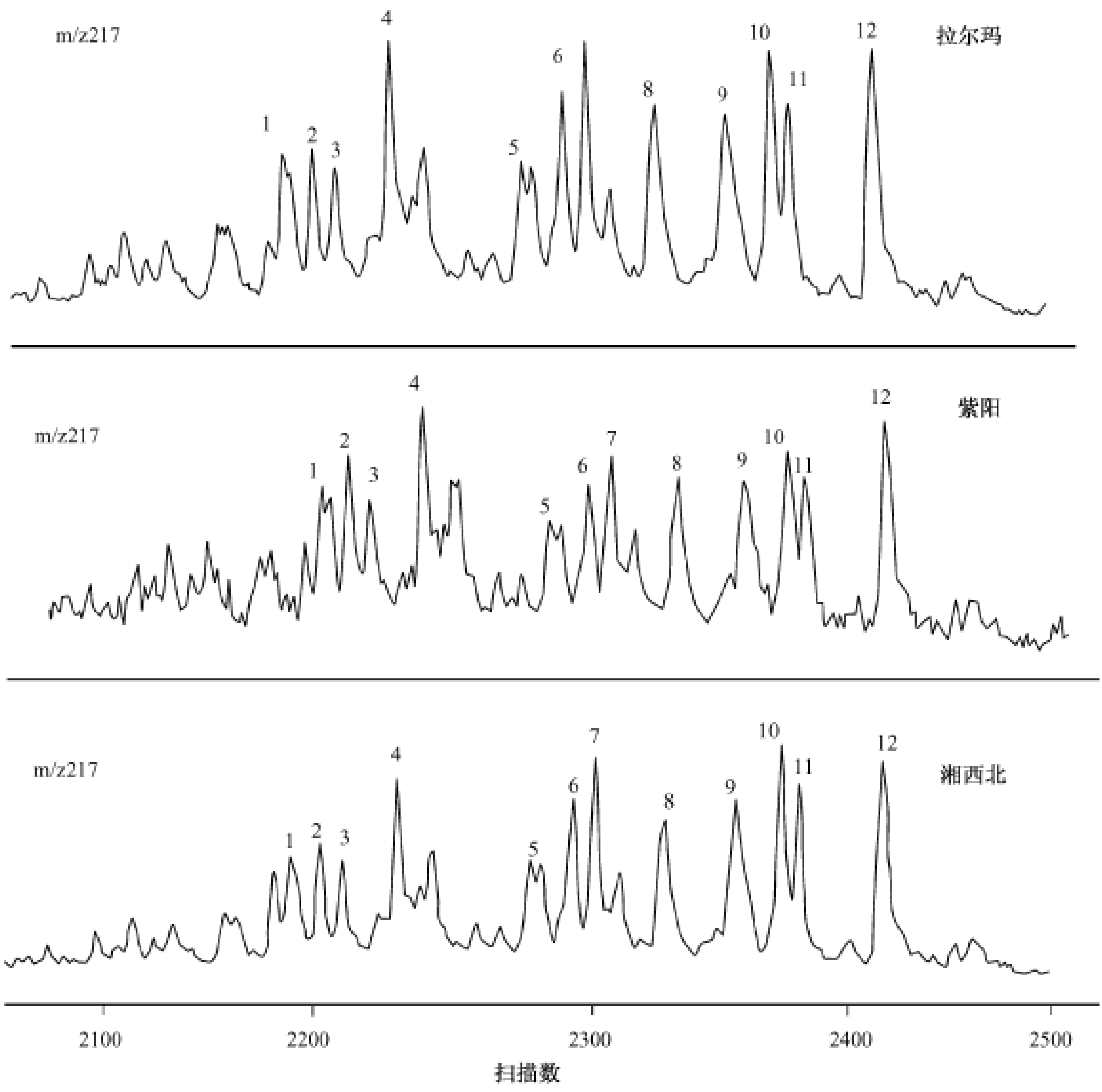


图 6-7　三个地区样品中甾烷质量色谱图

1—$C_{27}\alpha\alpha\alpha$20S；2— $C_{27}\alpha\beta\beta$20R；3—$C_{27}\alpha\beta\beta$20S；4—$C_{27}\alpha\alpha\alpha$20R；5— $C_{28}\alpha\alpha\alpha$20；6— $C_{28}\alpha\beta\beta$20R；7— $C_{28}\alpha\beta\beta$20S；8—$C_{28}\alpha\alpha\alpha$20R；9— $C_{29}\alpha\alpha\alpha$20S；10—$C_{29}\alpha\beta\beta$20R；11— $C_{29}\alpha\beta\beta$20S；12—$C_{29}\alpha\alpha\alpha$20R

(三）沉积环境与硒的富集讨论

1. 硒和硅的来源

研究表明，硒直接来源于海水或陆源都不太可能。值得注意的是，在这些含硒建造中，都有一层或多层的硅质岩。经研究，这些硅质岩并不是正常沉积的结果，而是热水沉积的结果。关于硅质岩中硅质的来源，可能主要由于循环热水与围岩发生碱交代的结果。如在绝大多数热液矿床中普遍发育有石英脉，而在这些矿床中或其下部，均有大量的碱交代岩与之共生。这可能反映了这些矿床中的 SiO_2 系通过碱交代而提供的。实验也证明了 SiO_2 的溶解度在碱性溶液中远大于在中、酸性溶液中。此外，热液的其它蚀变过程，如绿泥石化、绢云母化等也会产生游离的 SiO_2，但其规模较小。据上可知，这些硒含量高地层

中层状硅质岩的形成，可能与海底喷流热水系统与围岩发生碱交代提供的 SiO_2 有关。如在拉尔玛高硒地层下伏白依沟群地层中不乏碱交代以及绿泥石化和绢云母化现象。在长时间不间断的环流过程中，将碱交代结果析出的 SiO_2 源源不断的输送到海底，形成了规格特征的热水成因的层状硅质岩。

可以设想深部循环热液带出大量硅质的同时，也有大量 Se 的带出。含硅溶液中 Se 的携带能力目前尚无明确的资料。间接的证据表明:

(1) Se 是一种亲地核（40×10^{-6}）的元素，对比地壳克拉克值（0.05×10^{-6}），富集系数达到 800。在地球的演化历史中，Se 倾向于在地幔和地核中富集。且常见的 Se 的产出往往与火山作用有关，如里巴利岛的火山硫中含硒达 18%，夏威夷岛的火山硫中含硒 20%（牟保磊，1999）。目前硒的工业来源主要局限于与火山作用有关的一些矿床中，如与火山作用有关的金银矿床，与贱金属有关的块状硫化物矿床等，其它硒的来源甚少 (Huston，1995；Bjerkgard and Bjorlykke，1996；So C - S et al.，1995)。因此，Se 来源正常沉积的可能性不大，可能来自于较深的构造环境。

(2) 硅质岩的形成多受控于拉张的裂谷环境、或断陷盆地、或同生沉积的大断裂。这种构造环境中循环的热液往往可将深部的 Se 携带上来而形成富 Se 的沉积。如在现代的洋中脊环境中，均有不同程度硒的富集（表 6-13）。

表 6-13　不同构造环境的古代和现代热液系统中 Se、As、Sb 含量 ($w_B/10^{-6}$)

地点	构造环境	Se	As	Sb
冲绳	岛弧张裂环境	0.9	5602.1	4455.3
呷村	岛弧张裂环境	89.3	1773.4	1638.7
日本黑矿	岛弧张裂环境	211.1	1135.2	225.3
劳海盆	岛弧张裂环境	8.0	2213	51
斐济海盆	岛弧张裂环境	168	182	30
TAG	洋中脊环境	47	78	30
胡安·德富卡	洋中脊环境	13	359	18
EPR13°N	洋中脊环境	968	154	< 10
EPR21°N	洋中脊环境	14	296	23

注：数据来源据侯增谦等，1996。

(3) 无论在热液体系或冷水体系中，Se 的含量与硅的含量有明显的正相关关系，根据 Measures 等（1980）对海水的实测数据显示，随着海水深度的增加，海水中 Se 和 Si 的浓度呈正相关的同步增长，相关系数达到 0.89。

(4) 更为重要的是，在这些高硒地层的下伏基底中均有一定的硒的异常，如在拉尔玛含 Se 建造的下伏基底震旦系白依沟群中也含有一定的 Se 的异常（富集系数为 3.20），同时也包含 Au（富集系数为 12.71）、Cu、Mo、Pb、W 等元素的异常，在紫阳地区震旦系陡山沱组中也有 Se 的异常（0.158×10^{-6}）。可以设想 Se 的来源与硅质的来源是一致的。而这种高硒基底岩系的形成则是需要进一步研究的问题。

因此，可以推测，形成硅质岩的构造环境可能是地壳深部 Se 得以上升到浅部聚集的

前提，而含硅热液则可能是硒良好的“溶剂”。

2. 还原的沉积环境有利于菌藻类生物生长和保存

前面大量的数据和结果均支持了三个地区的有机质母质主要是海相的菌藻类生物，可能主要以蓝藻和绿藻为主。根据目前的研究资料和显微组分的观察，这种推断是正确的。如在拉尔玛地区的生物球粒硅岩中已鉴定出大量的蓝细菌中的丝状颤蓝细菌的化石结构和色球蓝细菌中的古色球藻属（*Praechoococcus*）、类粘球藻属（*Gloeocapsoides*）和微囊藻属（*Microcystis*）等，其次也鉴定出一些绿藻中粗枝藻科的常见种属：*Gyroporella*、*Mizzia*、*Eogoniolina*、*Clavaporella*、*Macroporella* 等（林丽，1994）。在湘西北地区，下寒武统的生物组合以细菌和蓝藻为特征。在紫阳地区同样发现了呈纹层状和团块状的藻类化石。按照现代生态学的观点，藻类的大量繁盛应该在温和富氧的条件下，但反过来说，这种环境并不利于藻类的大量保存，从目前研究看，藻类的大量保存（埋葬条件）应在封闭的缺氧环境或还原环境以及快速堆积的条件下，否则，三个地区藻类形态化石和大量生物标志物（甾萜烷）的出现就难以很好的解释。同时值得注意的是，三个地区中均缺乏在华北地台和扬子地台大多数地区丰富的底栖三叶虫化石，也指示了当时沉积的水体环境为缺氧的还原环境。若干生物标志物指标也支持了这一结论。缺氧环境的形成一方面可能与震旦纪和寒武纪界线发生的全球性的缺氧事件有关，另一个更为重要的原因可能也是这一时期正是热水活动的活跃期，我国南方和秦岭若干地区的热水沉积硅质岩的发现可作为佐证。在三个地区均发育有厚度不等的硅质岩层，尽管有些硅质岩的成因目前还有争论，但根据对拉尔玛地区和湘西北特征的硅岩建造的详细研究，热水成因已无可争议。这种热水成因硅质岩的形成，在喷口附近由于大量强还原物质的喷出，如 CH_4、H_2S、H_2，往往会造成下部水体的还原环境。同时，富 H_2S 的还原水体导致大量的厌氧细菌或嗜硫细菌的繁盛。一个重要的实例是在拉尔玛地区形成硅质岩的喷口处的强还原环境下有大量生物群落的存在。

因此，这种还原的环境既是生物藻类保存的良好条件，同时也是生物细菌生长的有利因素。

3. 有机质是硒固定的良好场所

硒的来源有赖于硅质岩的形成，而硒的固定则有赖于有机质的参与。硒是一种典型的生物制约元素，它的有机亲合指数（K_{OA}海生植物/海水）达到 8900（Bowen，1996）。在某些高硒的环境中，生物体甚至可以被迫地吸收硒。硒在有机质中的结合是比较稳定的，尽管目前还没有直接的资料显示硒在生物体中的结合方式，但根据生物化学的一些资料，硒可以参与到生物体的新陈代谢中，甚至有调节生命系统的作用（彭安等，1995）。研究表明，硒可以很容易的参与到有机物质中而形成硒的有机化合物。目前常见的有机化合物形式包括硒与含氢，含氧及含 N、S 的有机物质键合，常见的键合形式包括 Se - H、O - Se - C、O - Se - O、Se - C，也包括部分的 Se - N 等（徐碧辉等，1994）。

根据岩石中的分散固体有机物质——干酪根的研究，硒可以在干酪根中大量富集。从表 6-14 可以看出，三个地区岩石中的富集系数虽然不同，但由于三个地区的有机碳含量也相差较大，故其有机结合态比例基本一致，从 31.4%～78.8%，平均 52.3%。硒有向有机质中强烈富集的趋势。

表 6-14　三个地区中硒的有机结合态特征

样号	采样地点	岩性	岩石中 Se 含量/ 10^{-6}	干酪根中 Se 含量/ 10^{-6}	Corg %	富集系数（干酪根/ 岩石）	有机结合态比例/ %
SC - 7	湘西北	碳质板岩	19.5	128	6.46	6.6	42.4
EJ - 16	紫阳	碳质硅质岩	4.73	142	1.89	30.0	56.7
L - 1 - 6	拉尔玛	碳质硅质岩	5.91	361	0.85	61.1	51.9
WQ - 8	拉尔玛	碳质板岩	13.71	285	3.79	20.8	78.8
L - 6	拉尔玛	碳质硅质岩	4.76	75.6	1.98	15.9	31.4

从拉尔玛地区温泉剖面的实测数据分析，剖面上硒的含量与有机碳的含量呈明显的正相关关系（图 6-8），从一个侧面也反映了硒可能为有机质吸附。

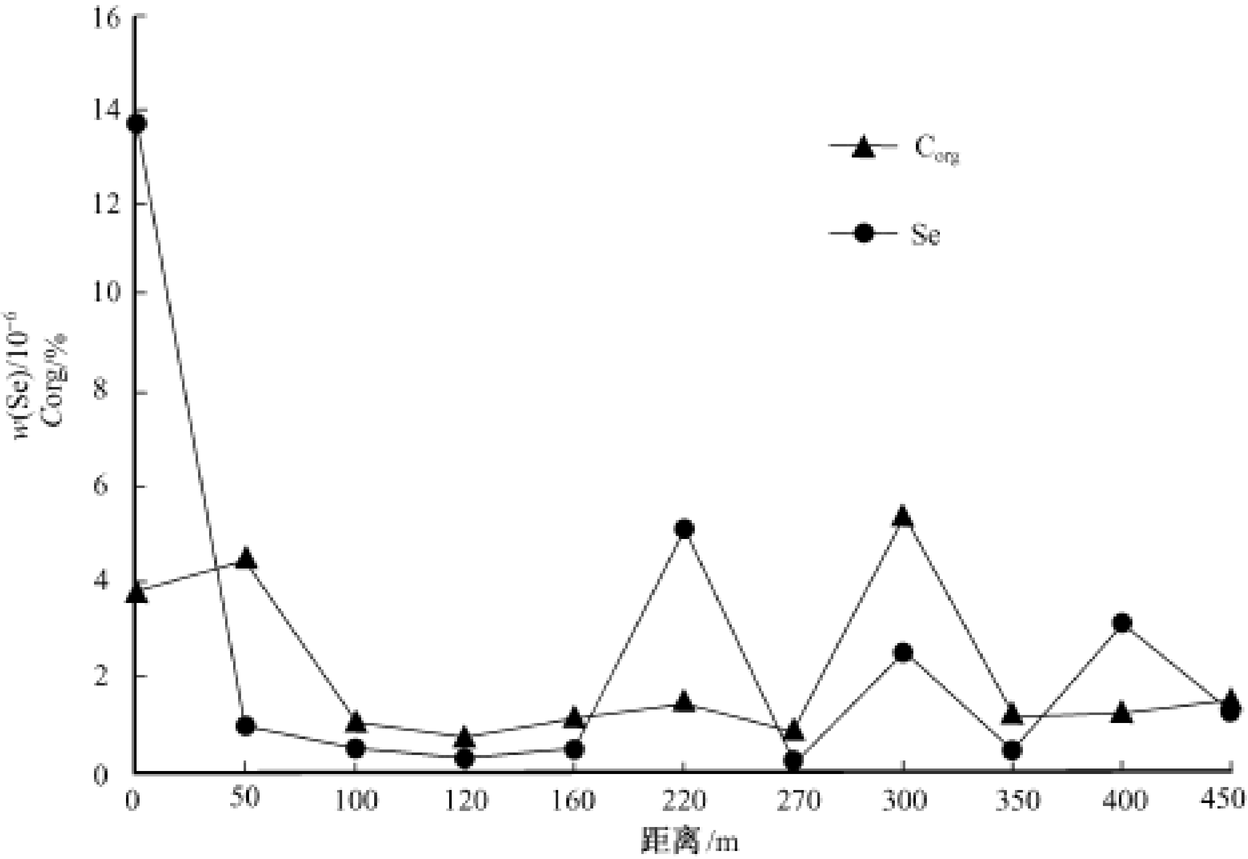


图 6-8　拉尔玛温泉剖面有机碳与硒含量关系图

三个地区大量菌藻类生物的繁盛显然可以是硒的一个巨大的吸收源。同时，我们也注意到还原硫酸盐细菌的发育也是一个重要的有利条件，由于硒与硫的化学性质十分相似，因此，硒可以取代其中的部分硫而参与到生物体中，这已经得到实验的支持（Nelson et al.，1996）。

4. 有机碳含量和成熟度对硒的富集的影响

三个地区的有机碳含量分别是湘西北 > 拉尔玛 > 紫阳，成熟度分别是湘西北 > 紫阳 > 拉尔玛，而硒的含量分别是湘西北 > 拉尔玛 > 紫阳（表 6-15）。有机碳含量是评价地层中有机质丰度的一个有效指标，前面已经提到丰富的有机质是硒固定的重要因素，因此高的有机碳含量应对硒的保存有利。而成熟度的影响则相反，成熟度越高，有机碳的损失越大，高的成熟度地层并不利于硒的保存。尽管从目前的研究看，单个样品的有机碳和成熟

表 6-15　三个地区有机碳、R_o和硒含量

	拉尔玛	紫阳	湘西北
有机碳/ %	1.46 (48)[①]	1.3 (15)	6.5 (15)
R_o	2.62～3.52 (3.14)[②]	3.76～4.17 (3.92)	3.65～4.61 (4.16)
Se/ μg·g^{-1}	5.47	3.92	32

度与硒的含量之间并没有明显的相关关系，但从整体研究，硒与有机碳和成熟度之间还是存在一定的依存关系。尽管湘西北的成熟度高于紫阳，但湘西北有机碳的含量却远远高于紫阳的有机碳含量，因此，湘西北的硒含量远大于紫阳硒含量也就不足为奇了。而拉尔玛地区既有较低的成熟度，又有较高的有机碳含量，故拉尔玛中硒的含量也较高。因此，有机碳含量与硒含量之间呈正相关关系，而成熟度则与硒含量呈负相关关系。高的有机碳和低的成熟度是硒保存的有利因素。

五、含硒建造形成的几个条件

(1) 根据以上的研究，可以看出含硒建造中硒的富集并不是偶然的，而是多种因素共同结合作用的结果：

(2) 硒的富集一般形成在裂谷、深海盆、区域性的同生沉积大断裂的构造环境中；

(3) 硒的富集多集中在寒武纪和二叠纪，此时正是中国黑色岩系广泛发育的时期；

(4) 含硒建造中有热水成因硅质岩的存在，硒的来源与热水成因硅质岩的形成密不可分；

(5) 丰富的有机物质，一般与硒富集有关的是腐泥型有机质，其先质母体一般为菌藻类生物。

第三节　渔塘坝硒矿床地球化学及其成矿机制

在湖北省恩施市双河乡，下二叠统茅口组灰岩顶部碳质硅质岩段中硒的异常富集形成了独立矿床，该矿床为我国发现的首例独立硒矿床，它的发现填补了我国无独立硒矿床的空白。

渔塘坝硒矿位于恩施东南 73km 处，东经 109°47′24″，北纬 30°10′24″。矿区西起扯根坡，东至下坝，长 6km，宽 1.5km，面积 9km^2。恩 (施) 鹤 (峰) 公路横贯矿区，交通较为方便。

该矿床发现以来，大多集中于矿床地质以及环境方面的研究 (宋成祖，1987；王洪发，1996；郑宝山，1992；张光第，1998；Fordyce，2000)，尚未有成因方面的系统地球化学研究。本研究拟提供一些地球化学方面的证据，对硒的来源以及与富硒硅质岩的关系进行讨论，以期对硒的成矿机制作一初步分析。

我们研究工作主要集中在地球化学方面，包括硒的赋存状态研究，稀土及微量元素研究、稳定同位素研究等。

一、地质特征

(一) 区域地质特征

矿区位于扬子准地台中部偏西，跨越四川台坳和上扬子台坪两个性质不同的II级构造单元，郁江-鼓水大断裂是它们的分界线。北临秦岭褶皱系，东南与两湖断坳毗邻（图6-9）。

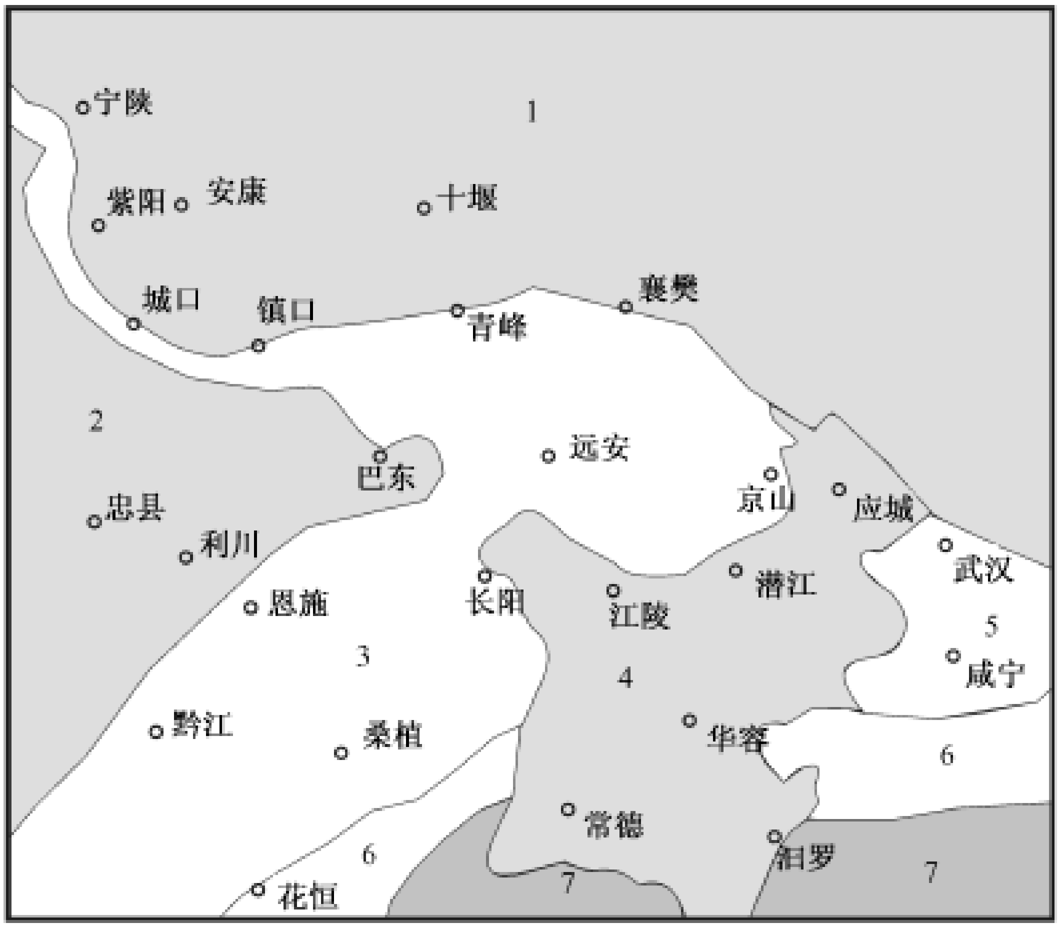


图 6-9　大地构造位置

1—秦岭褶皱系；2—四川台坳；3—上扬子台坪；
4—两湖断坳；5—下扬子台坪；6—五陵台坳；7—江南古陆

区域地质特征：本区基底主要由中元古宇的冷家溪群（神农架群）组成。其上为早震旦世，主要为冰碛物磨拉石建造和水碛岩建造；从晚震旦世到中三叠世主要由页岩、碳酸盐岩建造组成；晚三叠世到侏罗纪为含煤复陆屑——红色复陆屑沉积为主；晚白垩世为红色复陆屑砂岩沉积为主。晚白垩世为陆内断陷——断坳盆地发展时期。

构造特征：区内北东向褶皱与北北东向褶皱组成偏斜的网格状模式，轴线反复曲折蜿蜒，网孔内褶皱平缓开阔。其褶皱自东向西依次为：东山峰背斜、鹤峰向斜带、八字山 - 二台坪背斜带、凤凰关 - 长潭河 - 旧司向斜带、咸丰 - 酉阳背斜带、黄金洞 - 马尾山 - 桑植向斜带、屯保 - 建始背斜带、普子向斜带、桐子背斜带、利川向斜、齐岳山背斜。断裂与褶皱并驾齐驱，自西向东有齐岳山断裂、建始 - 郁江断裂、恩施 - 黔江断裂、咸丰 - 酉阳断裂等，这些均属武陵断裂的组成部分。

区内构造发展史经历了惠宁运动—宜昌运动—广西运动—柳江运动—云南运动—东吴运动，它们的表现形式都是徐缓地垂直升降，为硒矿层的形成孕育了良好的空间条件。

区内构造发展分五个阶段，对硒矿形成均产生了一定影响。

(1) 扬子构造旋回—元古宙：为成矿前期打下基础。

(2) 加里东构造旋回—震旦纪至志留纪：在这一时期出现了三个含硒时代，但这一时

期成矿以钒钼为主，伴生有硒。

(3) 华西力—印支旋回：

华西力亚旋回—泥盆纪至二叠纪：这一时期是硒的主要富集期，出现了二叠统的独立硒矿床，而且这一时期以硒矿为主，伴生钒钼产出。

印支亚旋回——三叠纪：这一阶段未发现好的硒矿化层。

(4) 燕山构造旋回——侏罗纪至白垩纪：这一时期未发现有硒异常。

(5) 喜马拉雅构造旋回——第三纪至现代：在残坡积物中发现了较高硒的部位，但无工业利用价值。

从构造运动发展历史可以看出：雪峰运动（新元古代至震旦纪）结束了本区域的优地槽历史，为转化准地台沉积，奠定了地质构造与硒矿成矿的基础；加里东运动和华力西一印支运动主要为升降运动，为硒元素富集成矿创造了良好条件，印支运动结束了海洋环境，形成了陆内盆地式沉积和硒的富集；燕山运动主要是构造变动，在沉积岩系发生不同形式的褶皱和断裂；喜山运动的使区内晚白垩世红色沉积发生平缓褶皱和断裂，具有明显的继承性。

本区主要有五个富硒层位：

(1) 早寒武世——水井沱组：含炭硅质页岩夹炭质页岩，含黄铁矿及磷质结核，硒含量为（6.6～59.5）$\times 10^{-6}$，平均 34.64×10^{-6}，为陆棚边缘盆地相沉积，含硒层厚 5.96m。

(2) 晚奥陶世——五峰组：砂质泥岩、硅质炭质泥岩，为滞留盆地相沉积，含硒 $9.00\sim 34.00\times 10^{-6}$，平均 25×10^{-6}，含硒层厚 5m。

(3) 早二叠世茅口组（$P1m^3$）：含碳硅质岩夹硅质炭质页岩及少量白云质灰岩透镜体，为浅海盆地相沉积，含硒 $15\sim 7188\times 10^{-6}$，平均 224×10^{-6}，含硒层厚 10m。

(4) 晚二叠世大隆组（$P2d^1$）：含硅质页岩，含炭硅质岩及含炭页岩，为盆地相沉积，含硒 $8.00\sim 59.00\times 10^{-6}$，狮子岩地区平均 28.68×10^{-6}，含硒层厚 20m。

(5) 第四纪全新世：亚砂土、亚粘土及各种碎块，为坡积、残积岩石，硒含量(0.3～3.1) $\times 10^{-6}$，平均 2.49×10^{-6}。

在上述五个含硒层位中，以下二叠茅口组硅质岩段硒的富集系数最高，构成富硒层，局部高硒层构成工业矿床和矿点；其次为早寒武世水井沱组，已形成了工业钒矿床，并伴生硒和钼。其余各含硒层位均无工业意义。从上述五个含硒层位看出，凡含硒的地层均为黑色含炭质硅质岩，无此类岩石者均无硒矿化出现。

本区域未发现岩浆岩出露，不存在岩浆活动的影响。但由于早二叠世峨眉玄武岩的喷发，使海水的硅质增加，导致凹陷区（本区）形成大量硅质、泥质沉积。加里东运动晚期的东吴运动来临，使本区地壳平缓上升，由于升降幅度的差异使区内盆地具有封闭条件，海水不很流动，有利于硒的富集。

（二）矿床地质特征

矿区位于扬子准地台上扬子台坪的北东段，地处八面山台褶带的中部偏西。太山岭复式背斜斜贯恩施地区中部，轴向总体北东向，由前坪背斜、双河向斜、太山岭背斜组成。其中双河向斜轴向北东东呈舒缓波状展布，核部为三叠系大冶组灰岩，两翼为二叠系。矿区位于双河向斜北西翼中段，地层走向北东东，倾向南南东，倾角 40°～70°，断裂构造不发育，总体为南南东陡倾的单斜构造（图 6-10）。矿区出露的地层为二叠系下统茅口组、上统吴家坪组和大隆组以及三叠系下统大冶组。矿区划分为马井坳、渔塘坝、下坝三个矿

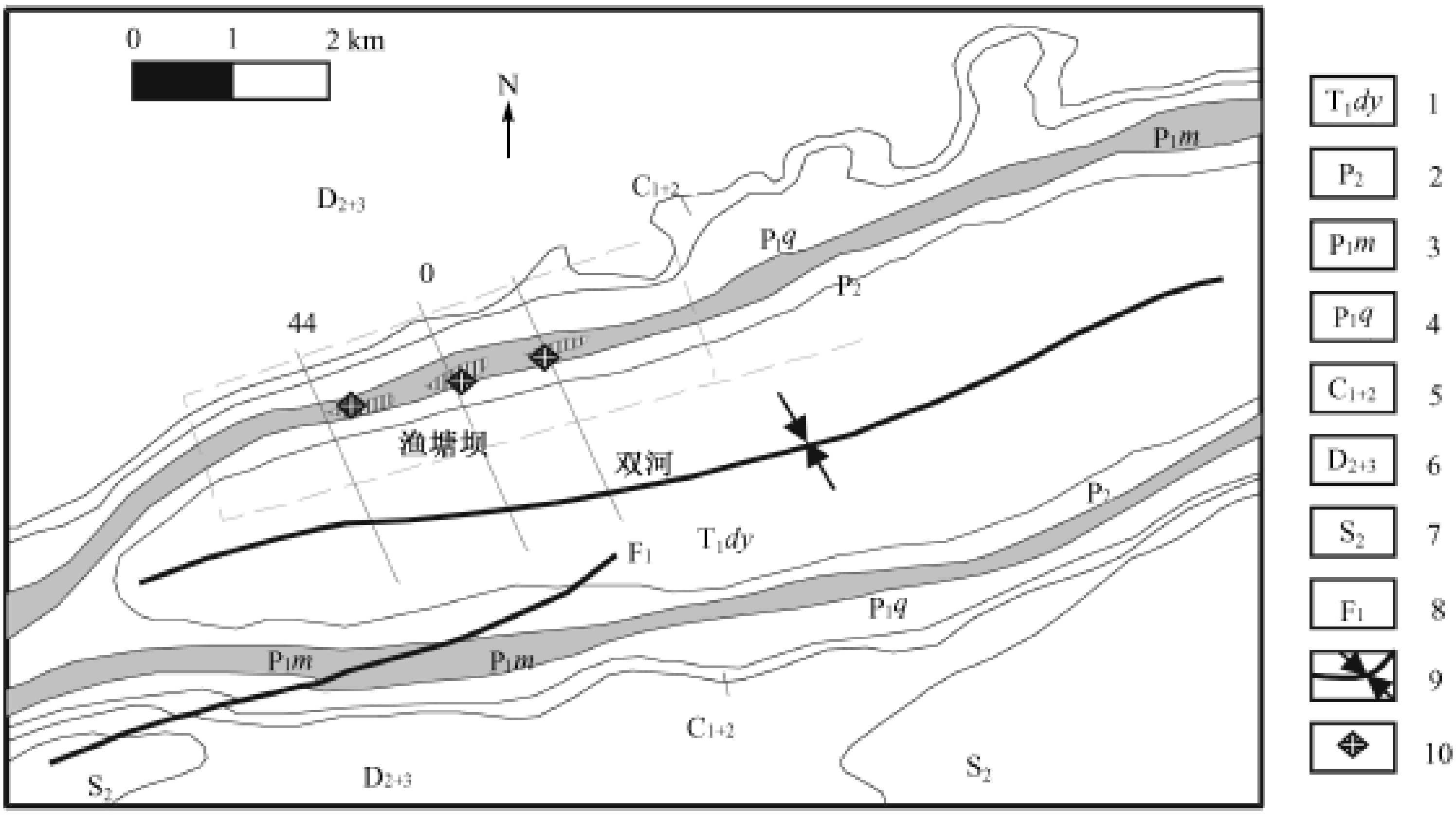


图 6-10 渔塘坝硒矿床地质简图

1—下三叠统（大冶组）；2—二叠系上统；3—二叠系下统（茅口组）；4—二叠系下统（栖霞组）；5—石炭系中下统；6—泥盆系中上统；7—志留系中统；8—断层；9—向斜轴；10—采样位置

段。我们重点对渔塘坝矿段进行了剖析。图 6-12 为矿区综合地层柱状图。

渔塘坝富硒层为下二叠统茅口组含碳硅质岩段，与下部茅口灰岩整合接触，与上覆吴家坪组为平行不整合接触，根据其岩性变化可分为上、中、下 3 个岩性段，其特点见表 6-16。富硒层是总体是一套黑色薄层状含碳硅质岩沉积，硅质岩为典型的层状硅质岩，具有水平层理和纹层理构造。下段和中段为含碳硅质岩和含硅碳质页岩韵律互层，上段为含硅

表 6-16 渔塘坝硒矿床富硒地层简表

系	统	组	段	代 号	岩 性
二叠系	上统	吴家坪组	含煤段	$P_2^1 w$	上部为黑色硅质结核含碳质泥岩，中部灰色薄层—中层状岩屑粉～细砂岩，泥质粉砂岩夹黑色碳质页岩及煤线，下部为浅灰色含黄铁矿含鲕状粘土岩，底部为灰质泥岩或薄层黄铁矿。厚 6.8～13.4m
	下统	茅口组	含碳硅质岩段（富硒层）	$P_1^{3-3} m$	黑色碳质页岩，水平层理发育，具层纹状构造，含星点状黄铁矿。厚 2.40～5.50m
				$P_1^{3-2} m$	黑色薄层状含碳硅质岩夹含硅质碳质页岩，下部两者呈互层出现，中上部夹少量泥质粉晶云岩透镜体，底部 0.65m 为黑色薄层含碳硅质岩夹 2～3 层厚 2～70cm 矿化半暗腐泥煤，发育纹层状构造及微波状水平层理，含星散状黄铁矿，产菊石类、放射虫化石。厚 5.22～8.97m
				$P_1^{3-1} m$	黑色薄层状含碳硅质岩夹少量含硅质碳质页岩，顶部二者呈互层状产出，下部夹少量粉晶云岩透镜体，具微波状水平层理及纹层状构造，含星点状黄铁矿，产菊石及腕足类化石。厚 2.26～6.30m
			灰岩段	$P_1^2 m$	灰色、深灰色厚层含燧石结核灰岩，生物屑灰岩。>20m

碳质页岩。中段的微细韵律层更加发育，下部发育几层矿化半暗腐泥煤，总体碳质含量高。韵律层中硅质岩一般厚 3～11cm，页岩厚 2～8cm。硅质岩具块状构造和微层状构造，隐晶结构和生物结构。页岩具微层状构造。富硒层岩石水平层理和纹层理发育的特点，反映了缺氧或贫氧的海相沉积环境；较高的碳质含量，说明生物活动参与了富硒层的形成。

富硒层中硒的分布主要集中在下段的上部和中段的下部（图 6-11），而且这种分布特征严格受到硅质岩和页岩韵律互层的控制。

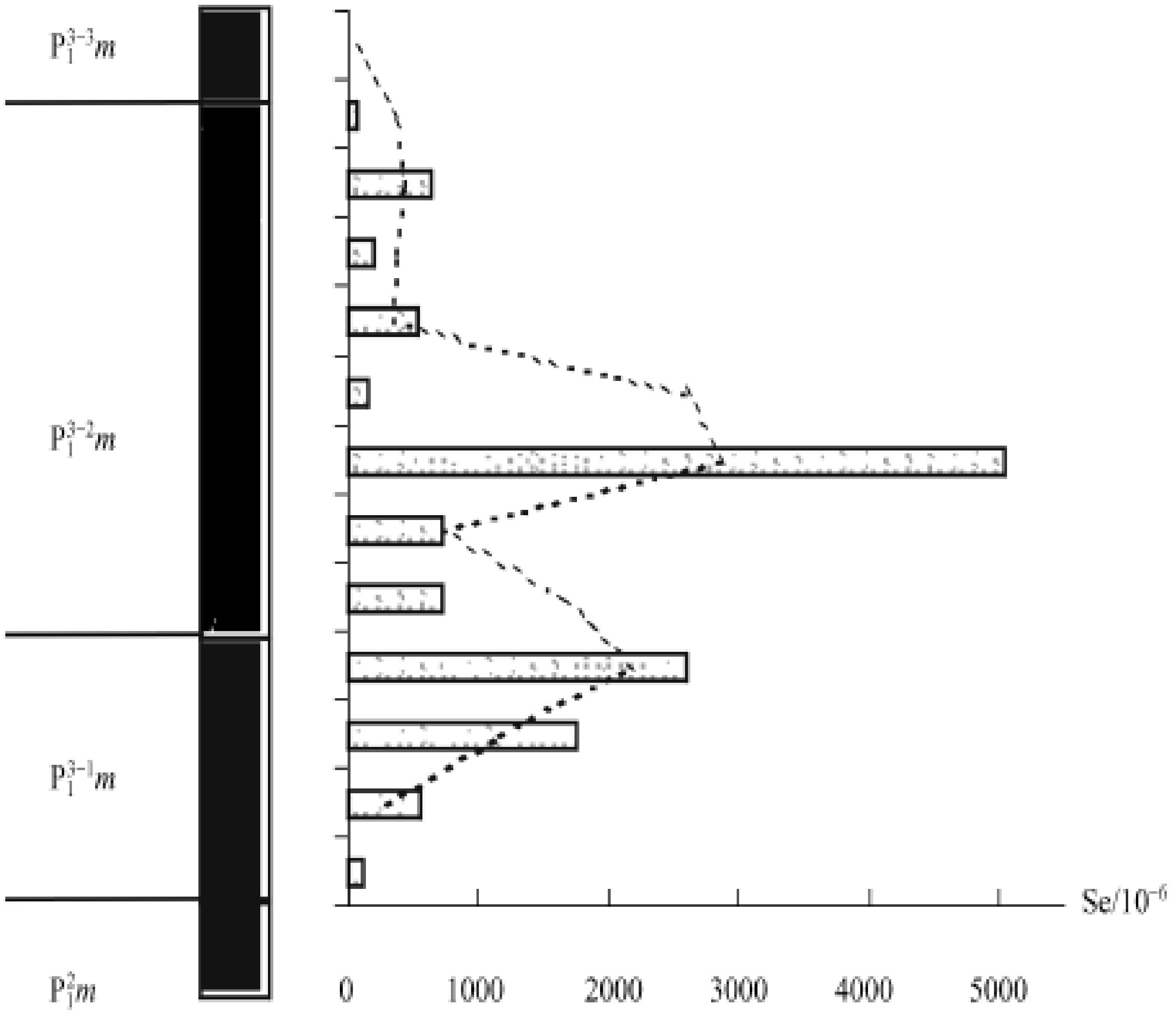


图 6-11　渔塘坝富硒层硒含量在垂直剖面上的变化趋势示意图

古生物特征：存在两类化石，一类是以营浮游游泳生活的大化石，有菊石、薄壳腕足类等，其中在富硒层中产早二叠茅口晚期标准菊石分子：*Altudoceras* sp.（阿尔图菊石），*Hefengnautilus pernodosus*（大瘤菊石）；另一类为营浮游生活的小化石，主要是放射虫，放射虫外壳在薄片中大多呈圆球形、椭球形或纺锤形，直径 0.01～0.20mm。有的虫体的外壳在溶解、重结晶及交代作用下遭破坏；有的保存完好，内部结构和构造清楚，有的被溶蚀，成为“空球虫”。壳体常常被纤维状玉髓或重结晶的微石英充填，单偏光下无色，正交下十字消光。

矿体划分的工业指标采样边界品位≥0.05%、工业品位≥0.08%、可采厚度≥0.7m。渔塘坝矿段共圈定 5 个矿体，矿体规模大小不一，连续性差，属不稳定型。矿体平均品位 0.13%。硒矿体分布在下段上部和中段下部，呈透镜状产出，产状与围岩一致。

矿石以隐晶质结构、生物结构、腐泥结构为主，其构造主要有微层状构造、块状构造、条带状构造。矿石类型有主要有硅质岩型（$SiO_2 > 70\%$）、页岩型两种（$SiO_2 < 70\%$）。但硅质岩型矿石占了绝大多数（表 6-17）。

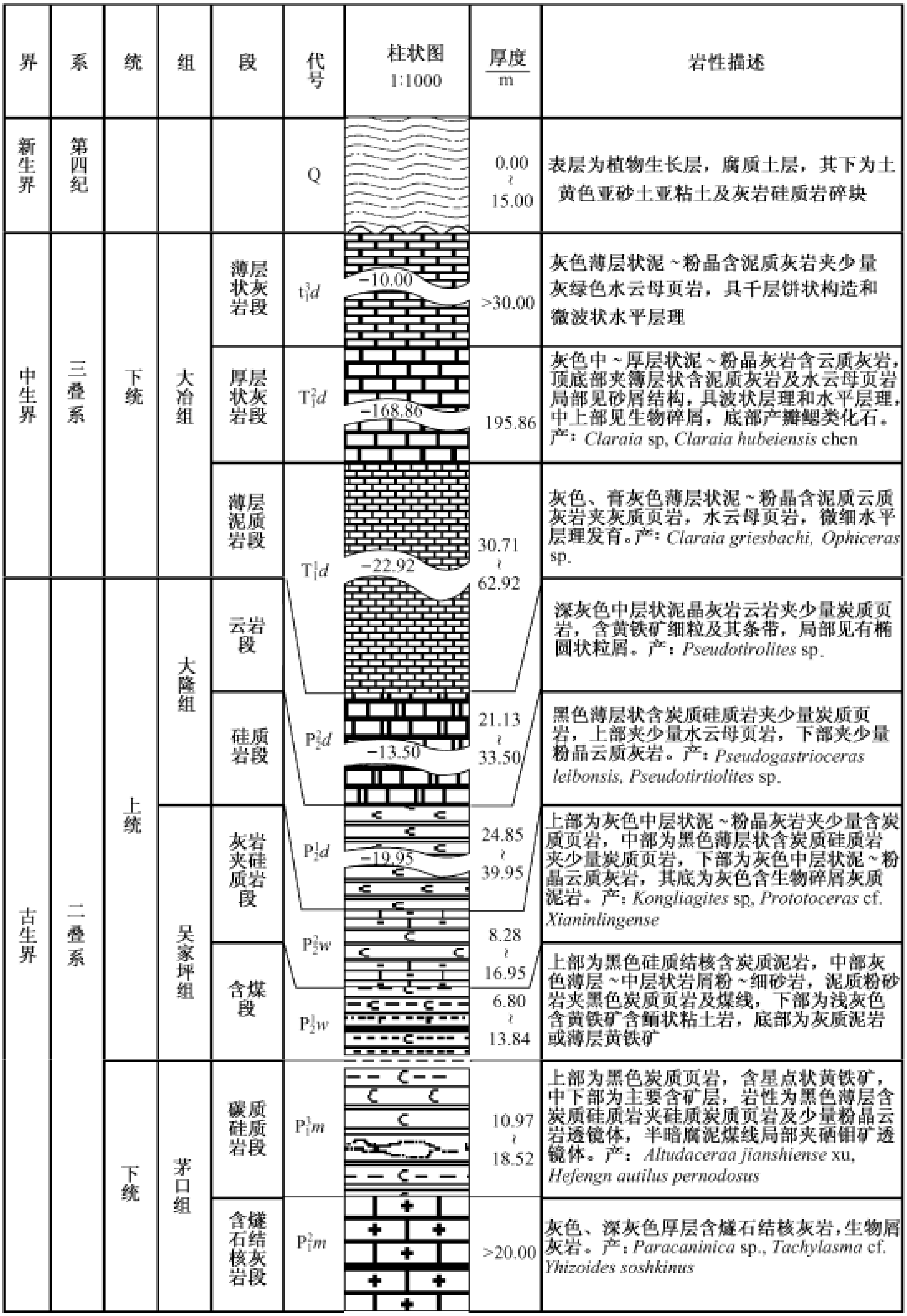


图 6-12　渔塘坝矿区地层综合柱状图

表 6-17　双河硒矿矿石自然类型及其特征表

自然类型（所占比例）	主要结构	主要构造	矿物组合		硒含量 %
			主要	次要	
硅质岩型（60%～65%）	隐晶结构 生物结构	微层状构造 块状构造	石英 碳质 伊利石	白云石 黄铁矿 褐铁矿	0.07～0.139
页岩型（35%～40%）	隐晶结构 腐泥结构	微层状构造 均一构造	石英 碳质 伊利石	黄铁矿 褐铁矿 黄钾铁钒	0.135～0.354

（据王洪发，1996）

渔塘坝碳硅页岩型矿石和硅质岩型矿石的化学成分分别如表 6-18 和表 6-19 所示。表 6-20 是两种类型矿石的综合平均。

表 6-18　渔塘坝碳硅页岩型矿石的化学成分（w_B/ %）

样号	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe^*	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	烧失量	总计	有机碳
sh - 35	56.79	17.40	0.83	1.16	2.81	1.68	0.28	1.18	0.01		16.59	99.23	5.93
sh - 41	33.48	7.79	0.34	1.11	1.78	0.05	0.14	0.74	0.01		51.58	97.49	37.15
sh - 45	38.42	8.35	0.36	1.44	0.46	0.04	0.28	0.15	0.02		45.42	95.56	29.48
sh - 52	50.37	13.57	0.60	0.83	2.14	0.07	0.07	1.04	0.03		30.26	99.33	18.21
Ytb - 2	50.09	5.74	0.56	0.56	0.94	0.04	2.52	1.17	0.04	0.39	37.36	99.60	28.26
Ytb - 2 - 1	30.15	15.10	0.72	0.43	1.20	0.08	6.27	1.17	0.07	0.36	43.80	99.51	33.20
Ytb - 3 - 5	35.92	10.35	0.66	0.43	1.80	0.05	4.61	1.12	0.02	0.06	43.90	99.08	33.27
Ytb - 5	42.25	5.85	0.35	0.44	0.97	0.05	3.61	0.56	0.02	1.80	44.03	100.09	33.37
Ytb - 6	40.94	11.94	0.50	0.34	1.72	0.07	0.16	1.22	0.01	0.83	42.39	100.25	32.12
Ytb - 8	36.01	14.49	0.68	0.49	1.93	0.07	0.50	1.19	0.01	0.29	43.74	99.57	33.15
平均	41.44	11.06	0.56	0.72	1.58	0.22	1.84	0.95	0.02	0.62	39.91	98.97	28.41

注：＊总铁含量。分析者：中科院地球化学研究所凌宏文。

表 6-19　渔塘坝硅质岩型矿石的化学成分（w_B/ %）

样号	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	烧失量	总计	有机碳
99_0	89.80	1.07	0.06	0.20	0.22	0.04	0.21	0.15	<0.001		6.83	98.67	5.23
99_13	88.61	1.38	0.05	0.28	0.25	0.03	0.03	0.10	<0.001		9.25	100.35	6.18
99_14	90.70	0.99	0.06	0.14	0.16	0.03	0.04	0.07	<0.001		7.19	100.04	5.37
99_2	85.03	1.84	0.11	0.31	0.30	0.06	0.02	0.12	<0.001		11.09	99.50	7.66
99_9	89.44	0.88	0.08	0.19	0.19	0.03	0.15	0.14	<0.001		7.75	99.22	5.68
sh - 22	71.30	8.51	0.37	1.23	2.08	0.08	0.07	0.39	0.01		14.97	99.54	8.05
sh - 44	82.77	2.30	0.10	0.55	1.47	0.03	0.27	0.80	0.01		11.82	100.35	7.28
Ytb - 1	82.69	1.59	0.19	0.98	0.25	0.03	0.16	0.19	0.07	0.14	12.95	99.57	9.52
Ytb - 2 - 5	86.99	1.18	0.22	0.41	0.70	0.33	0.17	0.26	0.03	0.07	9.87	100.38	7.16
Ytb - 2 - 6	78.24	3.30	0.25	0.35	1.18	0.43	0.16	0.49	0.06	0.12	15.05	99.76	11.14
Ytb - 3 - 3	90.24	0.65	0.10	0.51	0.11	0.04	0.33	0.10	0.07	0.09	7.17	99.59	5.09
Ytb - 3 - 8	79.66	2.91	0.18	0.56	0.63	0.07	0.37	0.44	0.02	0.06	14.51	99.61	10.72
Ytb - 3 - 9	89.28	2.25	0.12	0.49	0.19	0.09	0.47	0.15	0.12	0.69	5.60	99.64	3.88
Ytb - 4	83.56	1.52	0.12	0.50	0.23	0.04	0.47	0.22	0.06	0.07	12.72	99.68	9.35
Ytb - 7	77.54	2.52	0.19	0.42	0.39	0.05	0.16	0.21	0.02	0.14	17.78	99.58	13.23
Ytb - 9	84.07	1.52	0.17	0.55	0.24	0.06	0.16	0.15	0.05	0.07	12.65	99.89	9.29
平均	84.37	2.15	0.15	0.48	0.54	0.09	0.20	0.25	0.03	0.16	11.08	99.71	7.80

分析者：中科院地球化学研究所凌宏文。

表 6-20　渔塘坝硒矿石的平均化学成分（w_B/ %）

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	TFe	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	烧失量	总计	有机碳
67.86	5.58	0.31	0.57	0.94	0.14	0.83	0.52	0.04	0.35	22.16	99.43	15.73

含碳硅质岩与含硅碳质页岩比较，明显富硅，贫 Al_2O_3、Na_2O、TiO_2 及碳质。页岩中硒含量明显高于硅质岩，页岩中硒平均含量为 975×10^{-6}，硅质岩中硒平均含量为 889×10^{-6}。

对 26 个矿石样品（其中硅质岩样品 16 个，页岩样品 10 个）化学分析数据的统计结果表明，渔塘坝硒矿石的主要化学成分含 SiO_2 30.15%～90.7%，平均为 67.86%；有机碳 3.88%～37.15%，平均 15.73%；Al_2O_3 0.65%～17.4%，平均为 5.58%，其它元素含量平均值均在 1%以下。矿石硒平均含量为 842×10^{-6}。

根据 X 衍射的分析以及样品的化学分析结果，渔塘坝硒矿石矿物成分中石英、碳质、伊利石占总量的 97%。其它矿物有黄铁矿、赤铁矿、褐铁矿、含硒黄铁矿和独立硒矿物(包括硒铁矿、硒铜蓝、方硒铜矿、单质硒等)、磷灰石、磷钇矿等。有关硒赋存状态电子探针、高分辨电镜的分析结果将在下面的章节进行描述。

几个典型的硅质岩型硒矿石的粉末衍射特征见图 6-13，样品为较纯净的硅质岩，镜下薄片的观察结果为隐晶质石英或玉髓，但 X 衍射结果表现为结晶良好的典型α-石英(六方晶系，空间群 $P3_121$）的衍射特征。衍射结果指标化后计算的晶胞参数见表 6-21：

表 6-21　渔塘坝富硒硅质岩中α-石英的晶胞参数计算结果

样号	晶胞参数		
	$a/10^{-10}$m	$c/10^{-10}$m	$V/10^{-30}m^3$
*5 - 490	4.913	5.405	——
99 - 0	4.905	5.397	112.46
99 - 9	4.917	5.408	113.24
99 - 14	4.902	5.397	112.32

注：* 为标准的 PDF 卡片号。

二、渔塘坝硒矿床硒的赋存状态

近年来发现硒在某些黑色岩系建造中有富集现象（郑宝山，1992；李有禹，1995)。在我国，产在震旦系陡山沱组的兴山白果园银钒矿床中发现了硒银矿、辉硒银矿以及富硒硫锗银矿（王月翠等，1984)；而在下寒武系牛蹄塘组异常高硒的镍钼多金属层中尚未发现有独立硒矿物（张爱云，1987)；在恩施双河乡渔塘坝，下二叠茅口组碳质硅质岩段中硒的异常富集形成了独立矿床，该矿床为我国发现的首例独立硒矿床，文献报道有独立硒矿物硒铁铜矿的发现（宋成祖，1989；王鸿发，1996)，但因研究不深入，并未准确定名。由于黑色岩系建造岩石中的矿物粒度极细，又含有较多的有机碳，因而对于其中硒的赋存状态研究未见较有深度的工作。鉴于此，我们采用了电子探针分析和高分辨电镜等手段，对渔塘坝硒矿床富硒层位岩石中硒的存在形式做了较深入的研究。

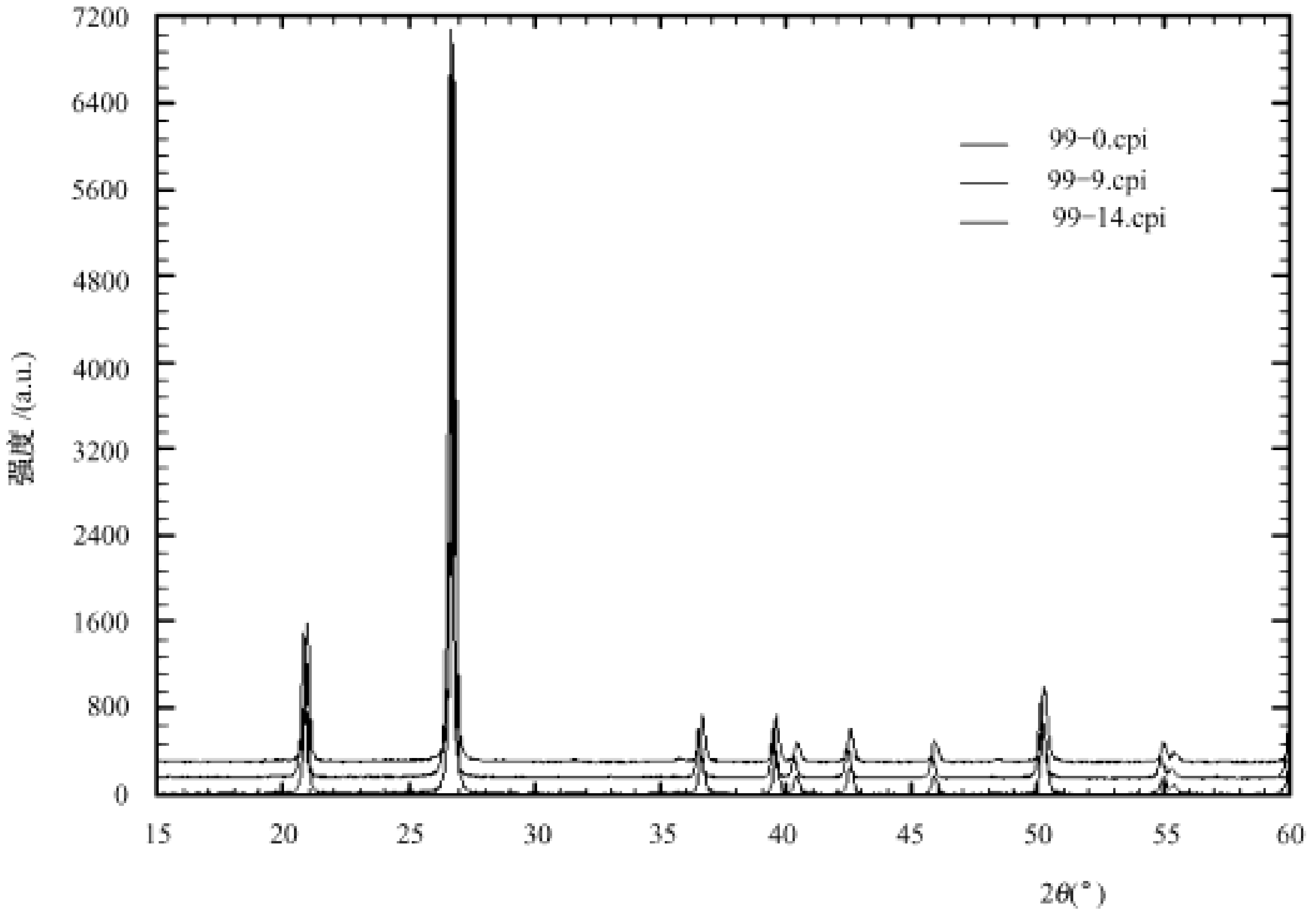


图 6-13　渔塘坝硅质岩型矿石粉末的 X 衍射图

用于分析的样品情况列于表 6-22。

表 6-22　电镜及探针分析样品简介

样品号	说　明	层位	Se 含量/ 10^{-6}	备注
Sh - 22	含碳硅质岩	$P_1^{3-1}m$	2153	探针分析
Sh - 44	含碳硅质岩	$P_1^{3-2}m$	714	探针分析
Sh - 46	硅质碳质页岩	$P_1^{3-2}m$	526	探针分析
99 - 2	含碳硅质岩	$P_1^{3-1}m$	2582	电镜分析
Sh - 45	含硅碳质页岩	$P_1^{3-2}m$	5037	电镜分析
Sh - 23g	干酪根，原岩为含碳硅质岩	$P_1^{3-2}m$	454	电镜分析
Sh - 46g	干酪根，原岩 sh - 46	$P_1^{3-2}m$	250	电镜分析

(一) 仪器条件及方法

探针采用的是 JCAX - 733 电子探针 X 射线显微分析仪。实验条件是：加速电压 20kV，电子束直径 1μm，探针电流 40nA；采用的硒标样为化学纯 Se。分析方法为先对样品进行 Se 的面扫描，确定 Se 的富集区域；然后对含硒矿物或区域进行定性分析及显微形貌分析；最后对含硒矿物及相关的其他矿物做波谱定量分析和照相。

高分辨电镜采用日本电子 JEM - 2000FXII 型高分辨分析电镜，配有 OXFORD 公司的 LINK ISIS 能谱仪。将样品通过酒精溶液分散于电镜专用微筛铜网上（其上滴有火棉胶支撑膜），采用 140kV 加速电压进行分析，放大倍数 2 万～8 万，成分分析束斑大小随分析

对象大小而定，一般为 10～100nm。

（二）电子探针分析结果

探针定量分析数据见表 6-22。据此计算了硒矿物的分子式，并确定了矿物的名称。在所分析的样品中，除硒的独立矿物外，还见有少量黄铁矿，但这种黄铁矿不含 Se 或含 Se 很少，以浑圆状、团粒状形式存在。

1. 独立硒矿物

(1) 硒铜蓝（klockmannite，CuSe）：见图 6-14，存在于硅质细脉中或脉的边缘。粒径约 4～50μm。图中所见的颗粒晶面不平整，具有明显的蚀象。根据定量分析结果，其 Cu∶Se 比接近 1∶1，计算分子式为 $Cu_{1.09}Se$。

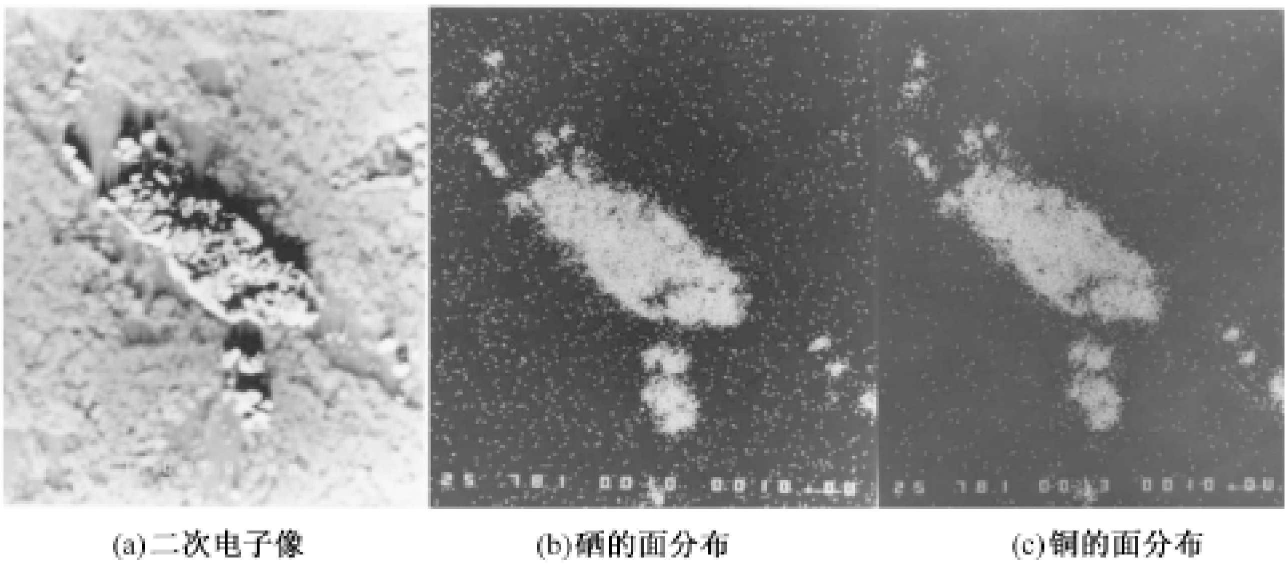


图 6-14　硒铜蓝(×780)

(2) 蓝硒铜矿（chalcomenite，$CuSeO_3 \cdot 2H_2O$）：为硒铜蓝的氧化产物，与硒铜蓝共生。定量分析的总量为 65.01%，不到 100%，剩余部分应为水，与理论值 62.91% 接近，计算分子式为 $Cu_{1.08}Se \cdot 2H_2O \cdot 2H_2O$。单斜蓝硒铜矿为蓝硒铜矿的同质多象变体，自然界不如蓝硒铜矿普遍，所以把发现的矿物定为蓝硒铜矿。蓝硒铜矿最早发现于玻利维亚的 Pacajake 矿床。

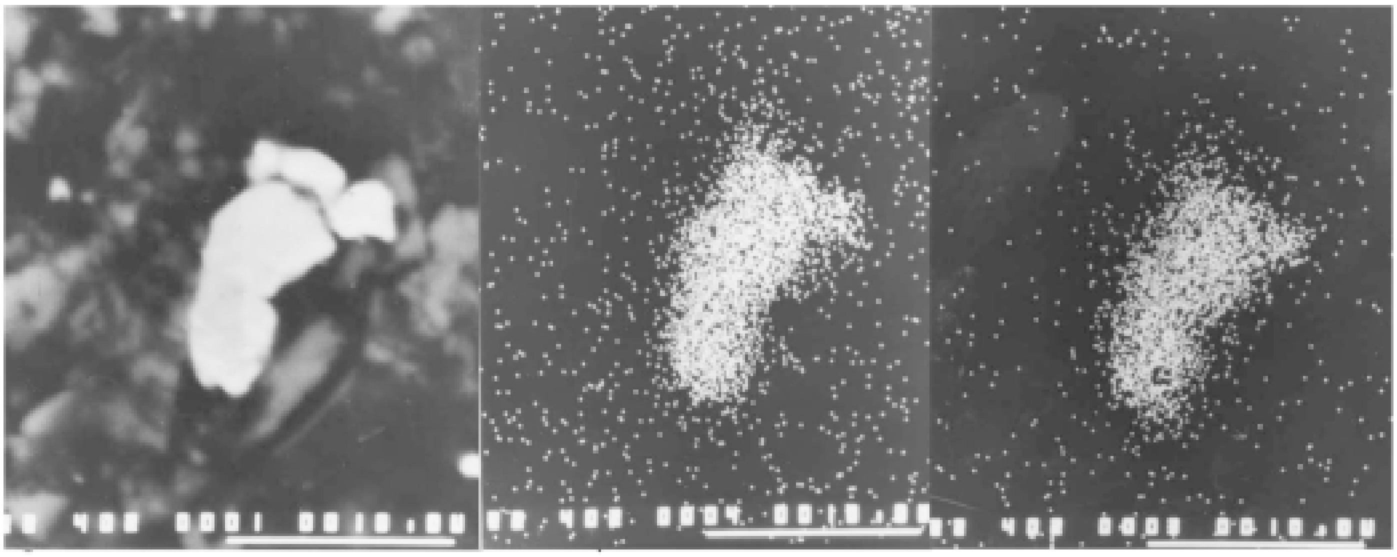
(3) 方硒铜矿（krutaite，$CuSe_2$）：呈团粒状，粒径约 1.85～7.2μm。计算分子式为 $Cu_{1.18}Se_2$（见图 6-15）。

未精确定量硒矿物有自然硒（native selenium，Se），见图 6-16，其晶形为单质硒典型的长柱状晶体，呈集合体产出，粒度在 2.8μm×0.6μm～4μm×1.6μm。定量结果仅发现硒的富集区，由于颗粒细微，未获精确的数据。

2. 硒的类质同象

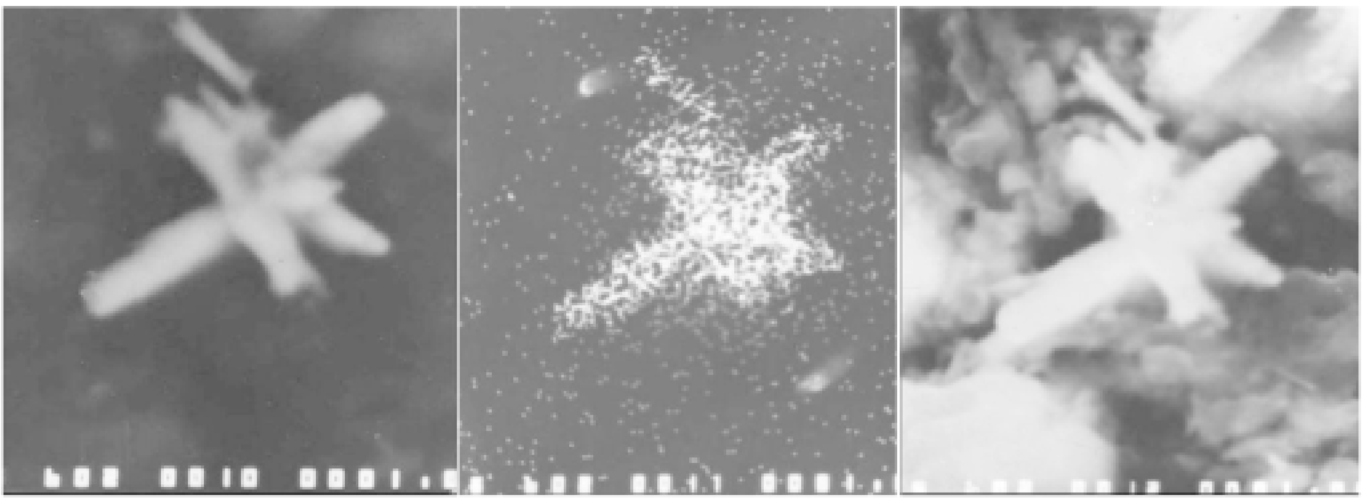
主要是含硒黄铁矿，另外还发现有含硒的白铁矿存在，呈板状产出，与黄铁矿晶形有明显区别。

含硒黄铁矿：以浑圆状、团粒状产出，常在矿石细脉边缘或其附近出现，排列方向与岩石的纹层平行，粒径为 24μm 左右（图 6-17）。硒含量很少，硒以类质同象进入黄铁矿晶格，定量结果平均含硒约 1.02%（表 6-23）。



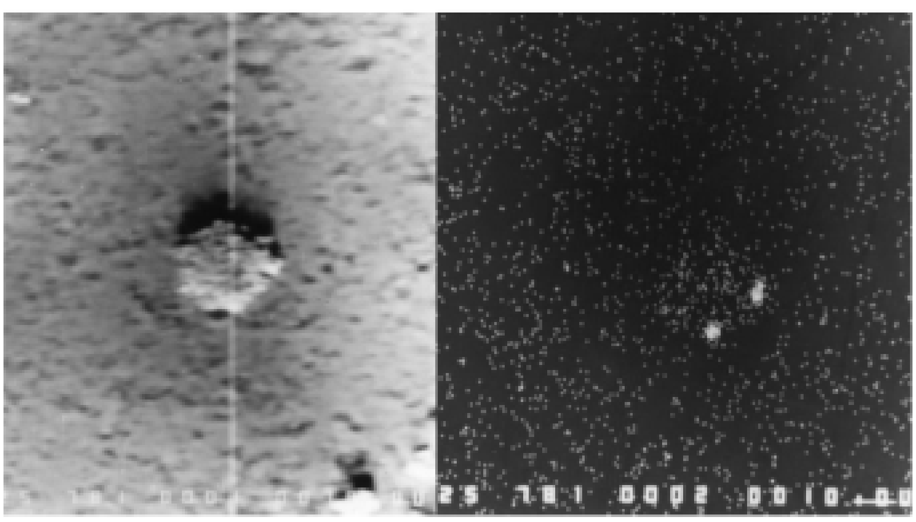
(a)二次电子像　　(b)硒的面分布　　(c)铜的面分布

图 6-15　**方硒铜矿**(×4000)



(a)背散射电子像　　(b)硒的面分布　　(c)二次电子像

图 6-16　**自然硒**(×6000)



(a)二次电子像　　(b)硒的面分布

图 6-17　**含硒黄铁矿**(×780)

表 6-23　渔塘坝硒矿石电子探针定量分析结果（w_B/ %）

样品号	矿物名称	Se	Cu	S	Fe	总计	计算分子式
sh - 44	硒铜蓝	51.37	45.27	2.680		99.32	$Cu_{1.09}Se$
	理论值	55.41	44.59			100	CuSe
sh - 44	蓝硒铜矿	34.93	30.08	0.56		65.01	$Cu_{1.08}Se \cdot 2H_2O$
	理论值	34.86	28.05			62.91	$CuSeO_3 \cdot 2H_2O$
sh - 46 *	方硒铜矿	65.95	31.17	0.95	1.81	99.88	$Cu_{1.18}Se2$
	理论值	71.31	28.69			100	$CuSe_2$
sh - 46	含硒黄铁矿	1.02		53.97	45.38	100.37	$Fe_{0.95}Se_{0.02}S_{1.98}$

分析者：中科院地球化学研究所，王明再；＊武汉工业大学，叶先贤。

(三) 高分辨电镜分析结果

电镜分析研究发现渔塘坝硒矿床中硒的存在形式主要有以下两种：

1. 自然硒

如图 6-18 所示，箭头所指的黑色颗粒为自然硒，其粒径约 156nm，其周围较浅色区域为 SiO_2。能谱分析结果见图 6-19（图中 Cu 峰为铜网引起）。

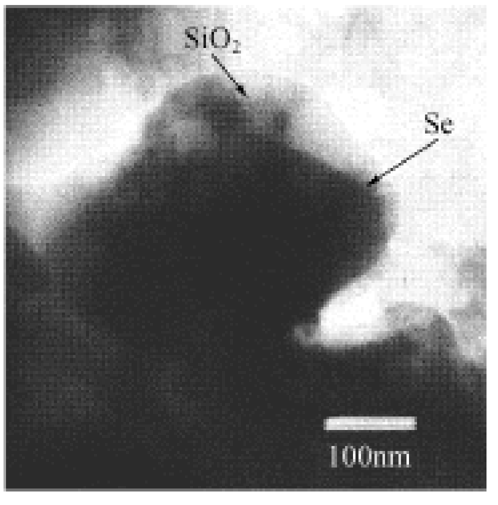


图 6-18　单质 Se 被 SiO_2 包裹或吸附（99 - 2）

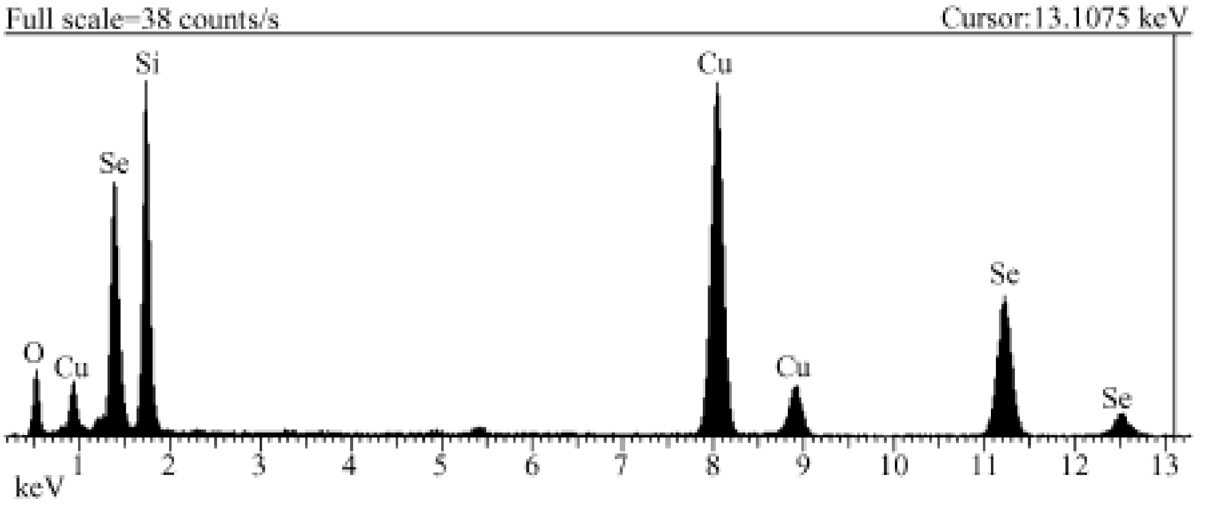


图 6-19　相应于图 6-18 的能谱分析结果

图 6-20a 所示为一自然硒颗粒被干酪根所吸附，其粒径为 273nm；图 6-20b 中颗粒大小约 264nm；图 6-20c 中的颗粒大小为 253nm。能谱数据见图 6-19（b 和 c 的能谱数据与 a 相似，不予罗列）。

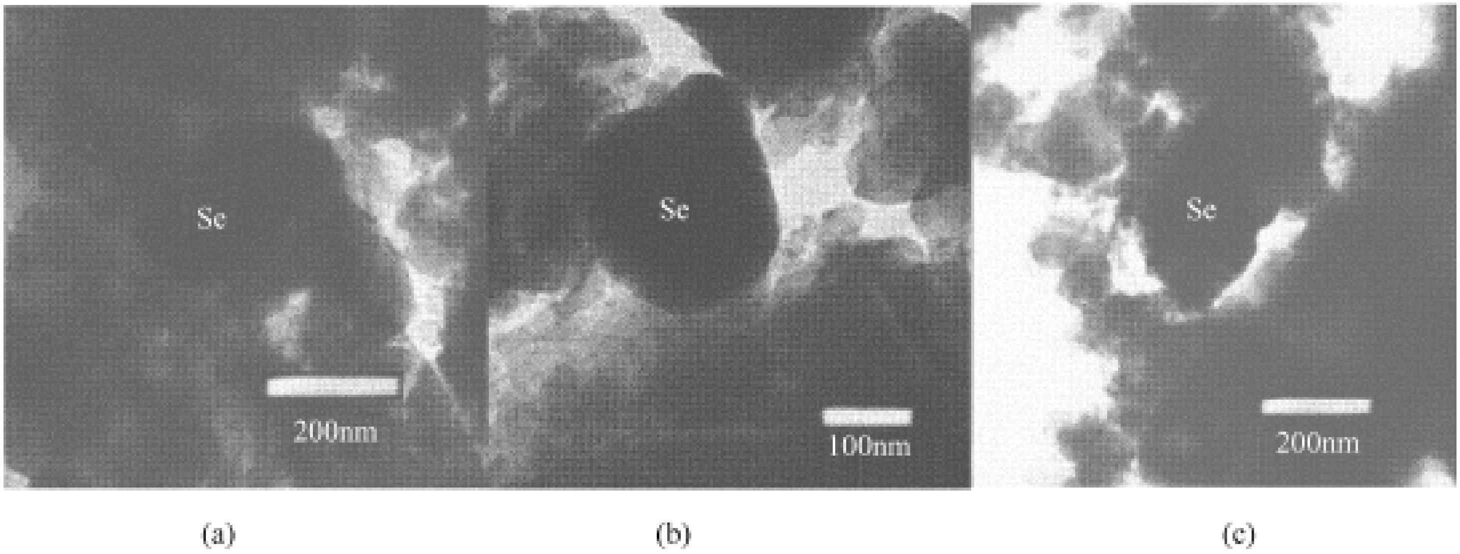


图 6-20　吸附在干酪根中的自然硒（SH - 46g）

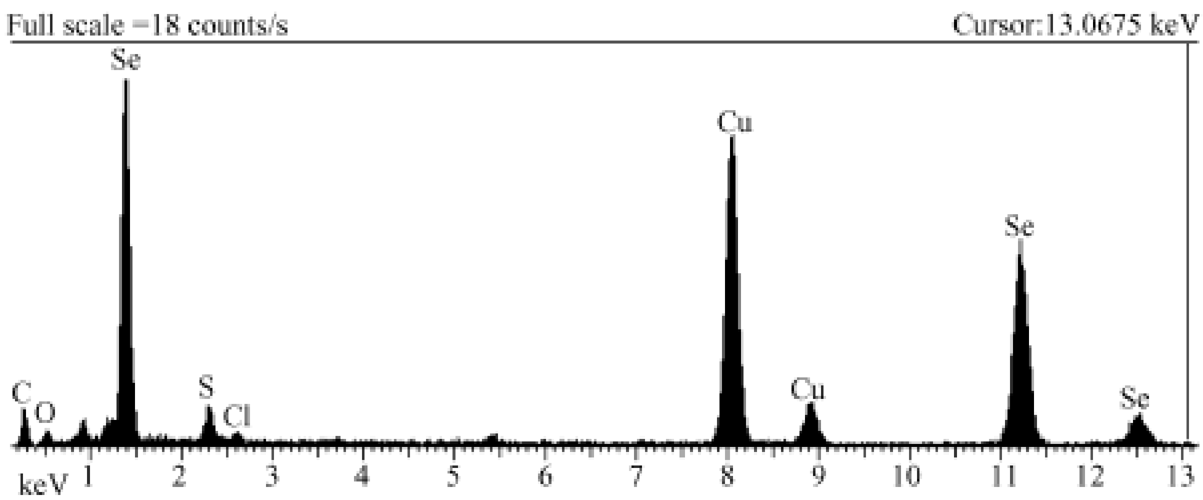


图 6-21　自然硒的能谱图（相应于图 6-20a）

2. 黄铁矿（FeS_2）—白硒铁矿（$FeSe_2$）类质同象系列

图 6-22 所示，硒铁矿呈树枝状产出，根据能谱数据（图 6-23）可以看出，硒、硫的 Kα 峰强度虽然相近，但 KαS 的峰部分是干酪根中 S 的贡献，可以推测其结构中 Se/ S（原子比）大于 1，即 S 是以类质同象方式存在，仅部分取代 Se。其粒度微细，呈纳米态（＜100nm）产出。

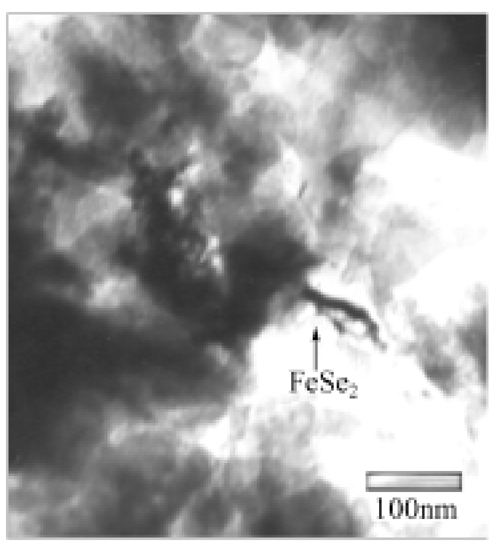


图 6-22　白硒铁矿与干酪根（sh - 23g）

图 6-24 中，a 为莓球状黄铁矿，含少量的硒，粒径约 405.4nm；b 为碎屑状含硒黄铁矿，但硒含量略高于 a 中的颗粒，其粒径为 1628.5nm；c 为硒黄铁矿，呈椭球状，长径约 692nm，短径约 490nm，与含硒黄铁矿相比，其 S/ Se比接近于 1，而含硒黄铁矿的S/ Se比远大于 1（见能谱数据图 6-25～27）。

图 6-28 中的纳米级硒黄铁矿，其长径 73.7nm，短径 40.8nm；与金红石和伊利石共生。能谱数据见图 6-29。

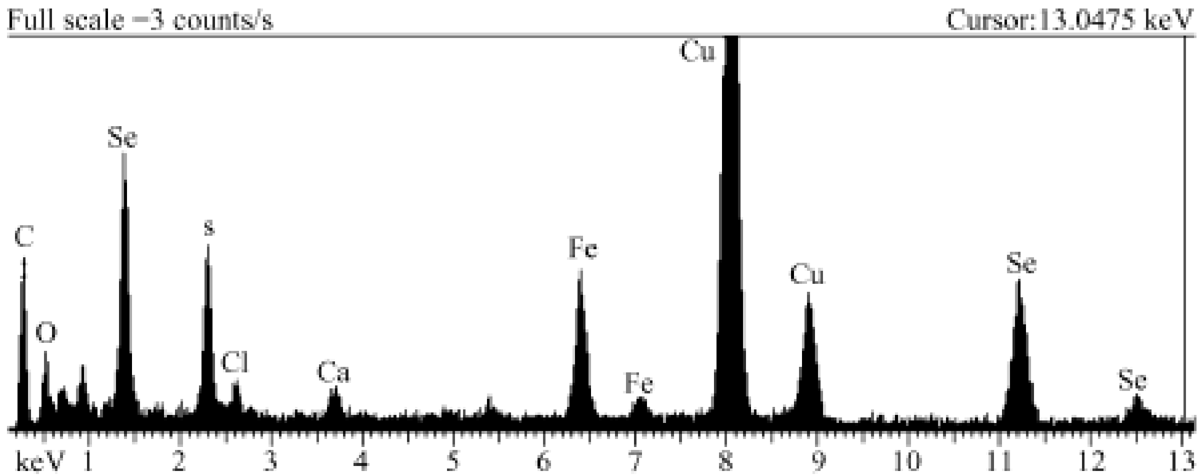
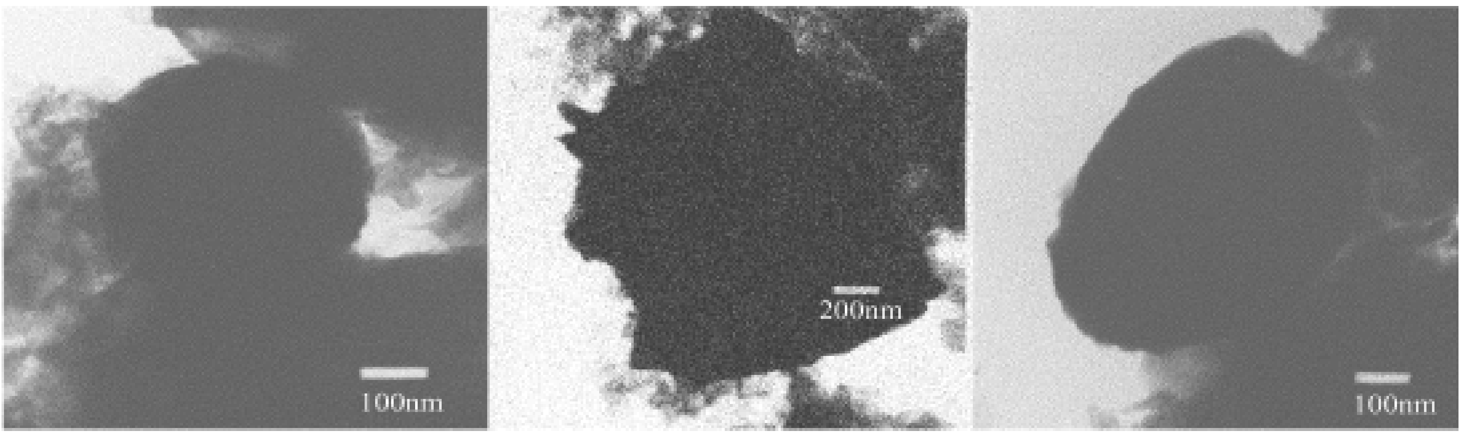


图 6-23　**白硒铁矿与干酪根共存**



(a) 含硒黄铁矿　　(b) 含硒黄铁矿　　(c) 含硒黄铁矿

图 6-24　**硒黄铁矿及含硒黄铁矿**（sh－45）

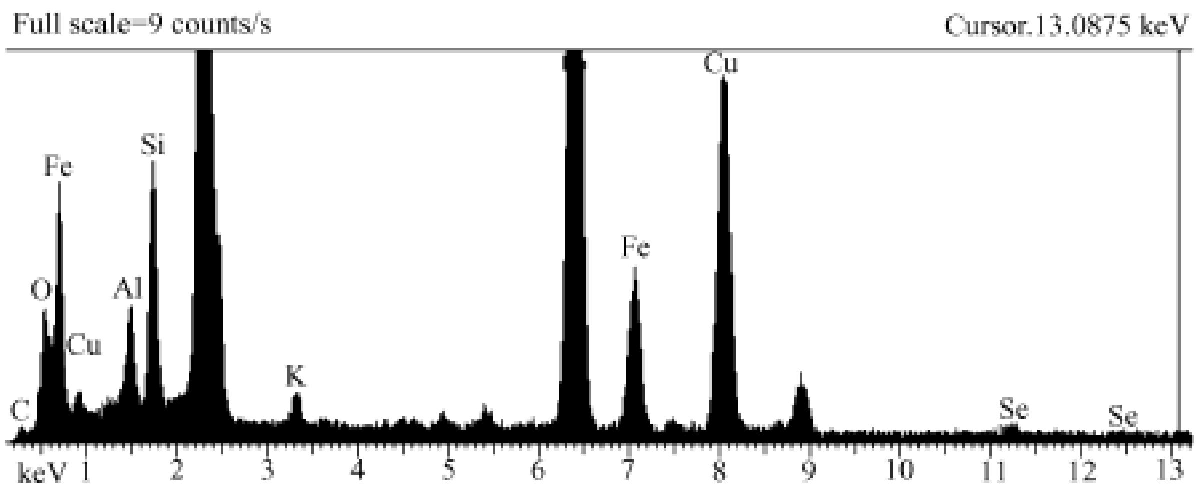


图 6-25　**含硒黄铁矿**（**相应与图** 6-24a）

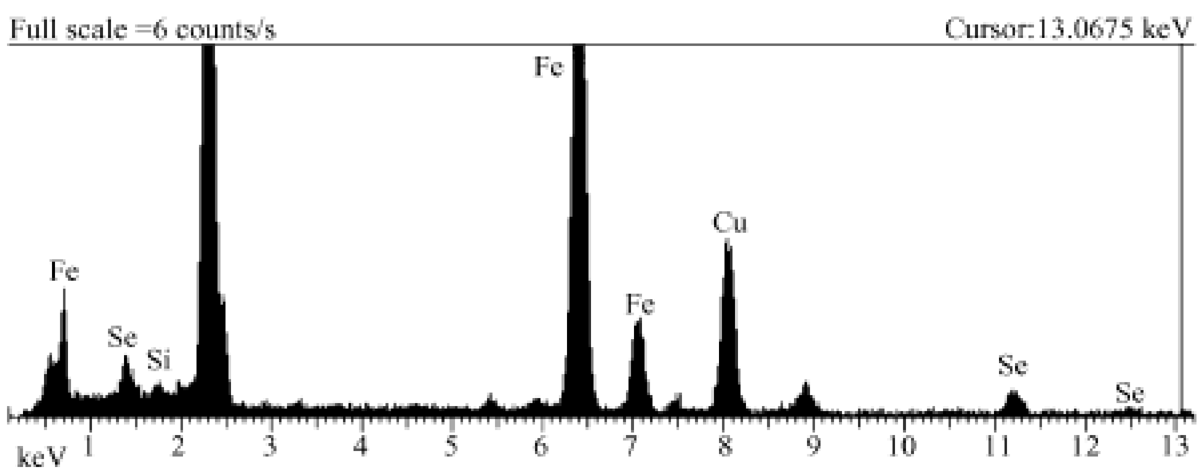


图 6-26　**含硒黄铁矿**（**对应图** 6-24b）

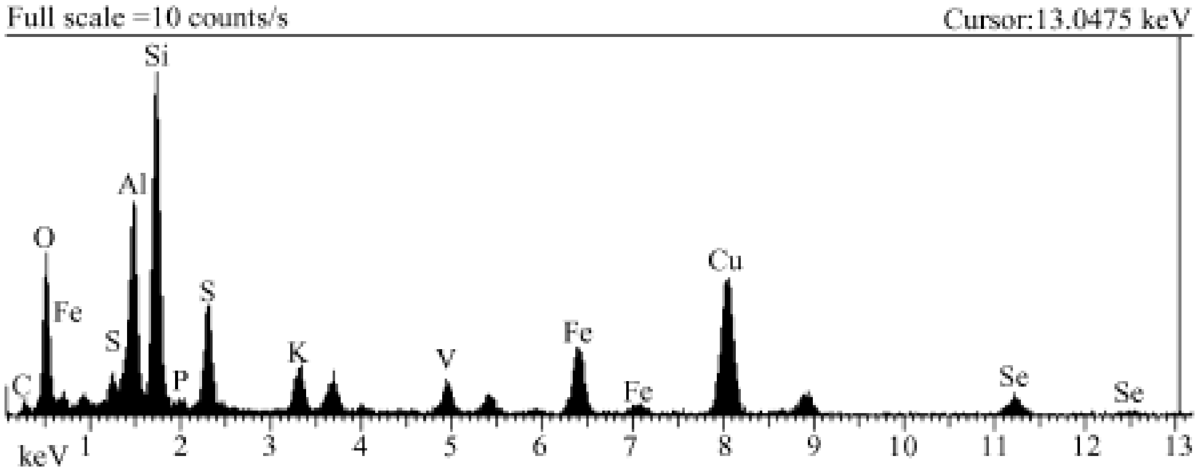


图 6-27　硒黄铁矿（对应图 6-24c）

（四）小结

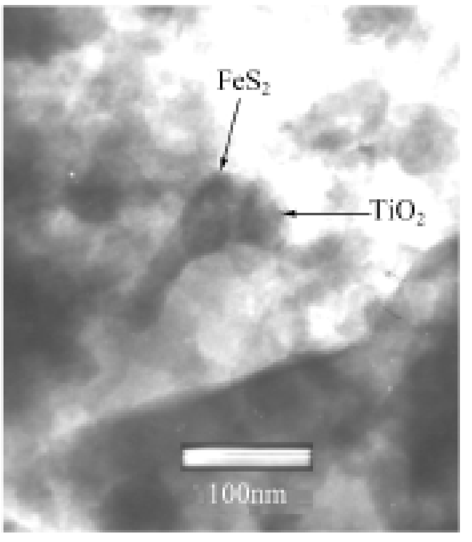


图 6-28　纳米硒黄铁矿（sh - 45）

综合上面的分析，可以看出渔塘坝硒矿石中硒的赋存形式主要有两种：一是独立硒矿物：主要以自然硒大量出现，以极细微的颗粒（约 100～300nm）被 SiO_2、有机质（干酪根）或粘土矿物所吸附，可能主要为有机质所吸附，而较少出现白硒铁矿、蓝硒铜矿、硒铜蓝、方硒铜矿等独立硒矿物；二是类质同象形式，即 Fe - S - Se 类质同象系列，为渔塘坝矿石中硒的主要存在形式，以中间端元含硒黄铁矿和硒黄铁矿大量存在，且粒度很细，其中大多以纳米形式（<100nm）存在。其存在形式反映了沉积成岩期为缺氧的环境特征。

经过我们的工作，发现渔塘坝硒矿床中的独立硒矿物不仅仅是以上列举的几种，还应该存在其它独立矿物，如硒银矿、硒钼矿等，有待进一步深入研究。从所观测样品来看，赋硒矿物颗粒极细微，给定量研究带来很大困难。

三、渔塘坝富硒硅质岩的岩石化学特征

（一）硒矿石的岩石化学分类

上文已经论及渔塘坝硒矿石的化学成分，其主要成分是 SiO_2、Al_2O_3 和有机碳，其它

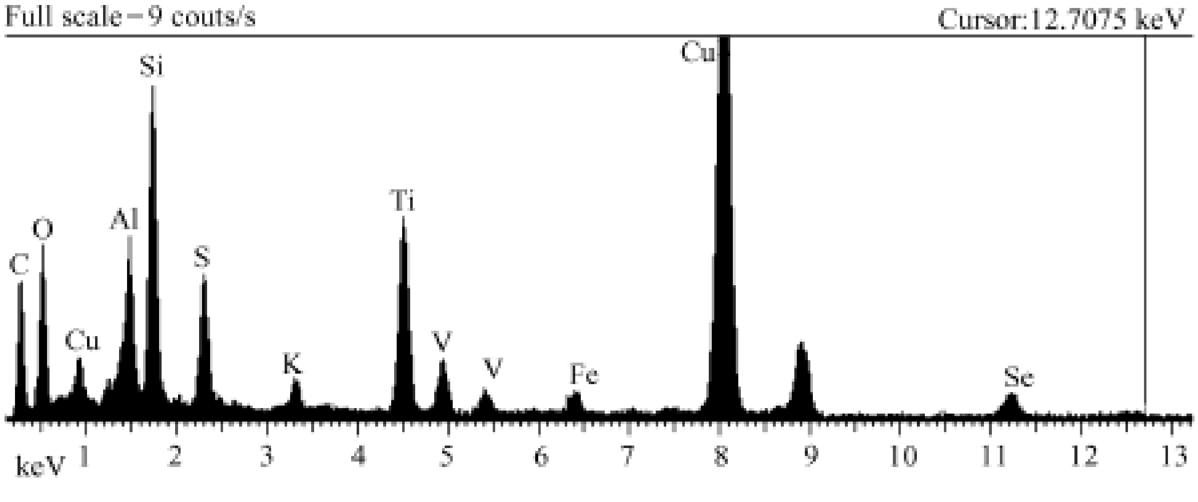


图 6-29　硒硫铁矿与伊利石、金红石、干酪根共生

组分不到4%。另外，岩石中 SiO_2、Al_2O_3和有机碳含量都有一个较大的变化范围。通过岩石化学研究，可以进一步揭示各类岩石之间的内在联系，对页岩和硅质岩在成分上的区别作出量化的表示，为进一步的研究打下基础。

根据表3-3和3-4，我们选择（Al + Na + K）（为三元素氧化物含量之和）、SiO_2和 Corg（有机碳）三组组分作图。其理由是：①三组分在数量上占有很大优势；②有机碳是渔塘坝硒矿石中普遍存在的成分，含量较高，又是成岩过程中最活跃的因素；③（Al + Na + K）含量基本可以反映出岩石中粘土质组分的含量；④SiO_2是岩石中的基本组分，且含量最高。

图6-30为渔塘坝硒矿石的岩石化学分类的三角图。由于用于分析的样品仅27个，无法进行更细的分类，但它们基本上可以代表渔塘坝硒矿石在化学成分上的变化趋势。从图上的分布情况看，可以把渔塘坝硒矿石分成两类，I区为硅质岩区，II区为页岩区，II区又大致可以分成IIa和IIb两个区，即含碳硅质岩（I区）（SiO_2含量大于70%，有机碳在20%以下）、碳质硅质页岩（IIa区）（SiO_2含量介于50%～70%之间，有机碳含量介于20%～30%之间）和硅质碳质页岩（IIb区）（SiO_2含量低于50%，有机碳含量大于30%）。

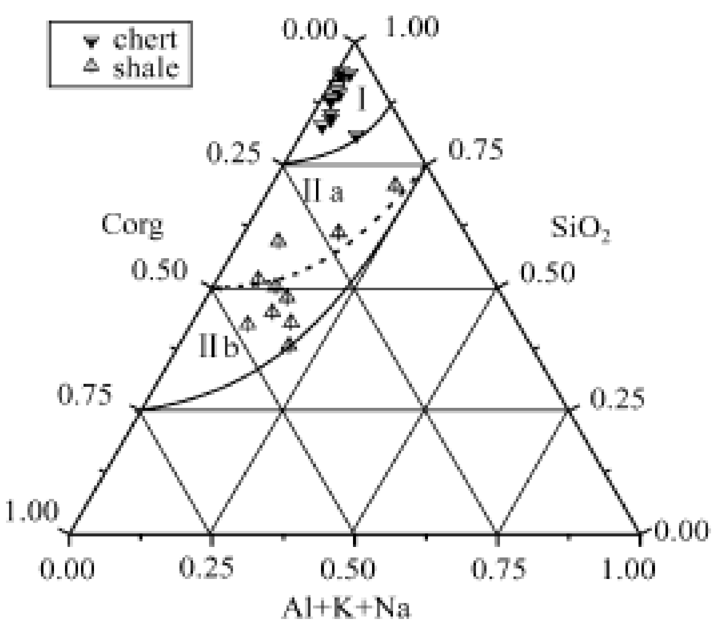


图6-30　渔塘坝硒矿石的岩石化学分类

（二）渔塘坝含碳硅质岩的岩石化学特征

硅质岩是一种特殊类型的岩石，由化学作用、生物和生物化学作用及某些火山作用、热水作用所形成的富含 SiO_2（一般含量大于70%）的岩石，也包括在盆地内经机械破碎再沉积者，都可以成为硅质岩。

由于不同成因硅质岩在成岩物质来源、成岩环境及成岩物理化学条件等方面的显著差异，其岩石化学成分必然有所不同，这是利用岩石化学方法研究硅质岩成因的理论基础。硅质岩的岩石化学研究方法主要由比值法和图解法。比值法是根据元素的地球化学特点和大量实际资料总结出的经验性判据。图解法是比值法的另一种表达方式，其应用也更广泛。在使用时这些方法时应该进行综合分析，不能只凭个别比值或有意识地选择某些比值、图解去说明成因问题（杨建民，1999）。

渔塘坝含碳硅质岩矿石（I型硅质岩）的化学成分已作了详细介绍，值得注意的是其Mn含量低，平均仅0.04%；K的含量比Na高，是因为样品中含有伊利石的缘故；而Ca、Mg的含量均不高；P的含量也很低，平均仅0.35%。

与同期沉积的华南孤峰组硅质岩（夏邦栋，1995；杨玉卿，1997）相比，Si、Al、Ca、Mg含量略低于同期孤峰组硅质岩，但 K_2O/Na_2O 比值及有机碳含量明显高于孤峰硅岩，而Fe、Mn、Ti含量则显著低于同期孤峰硅岩。

把不同成因硅岩的 MnO/TiO_2、Fe_2O_3/FeO、SiO_2/MgO、SiO_2/Al_2O_3、$SiO_2/(K_2O+Na_2O)$和 Al/（Al + Fe + Mn）比值的平均值列于表6-24。并根据表6-24分别作了Al-Fe-Mn，SiO_2-Al_2O_3、SiO_2-MgO、SiO_2-（K_2O+Na_2O）、SiO_2-TFe的相关图（图6-30、6-31、6-32、6-33、6-34、6-35）。

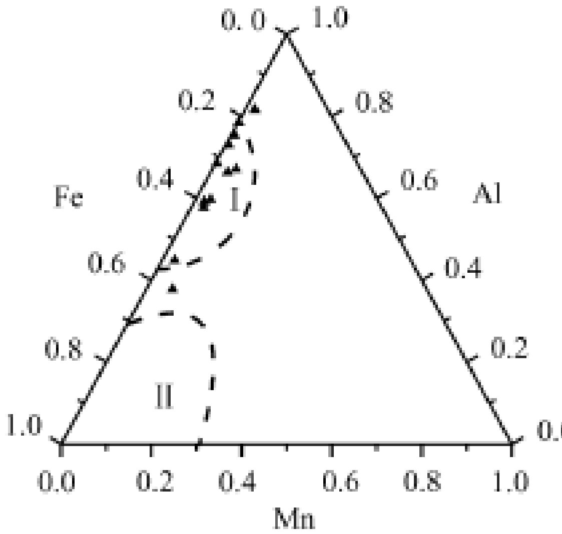


图 6-31　硅质岩 Al - Fe - Mn 三角图解

（据 Adachi，1986）

I—非热水沉积区；II—热水沉积区；

黑三角为渔塘坝硅质岩投影点

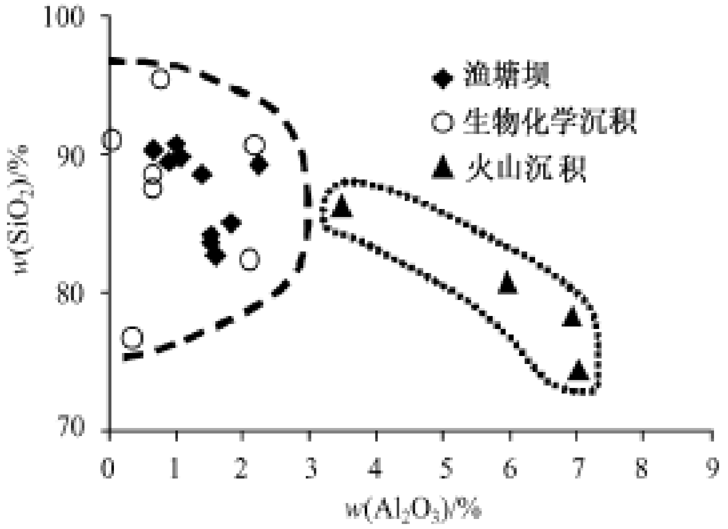


图 6-32　硅质岩的

w（SiO_2）- w（Al_2O_3）相关图

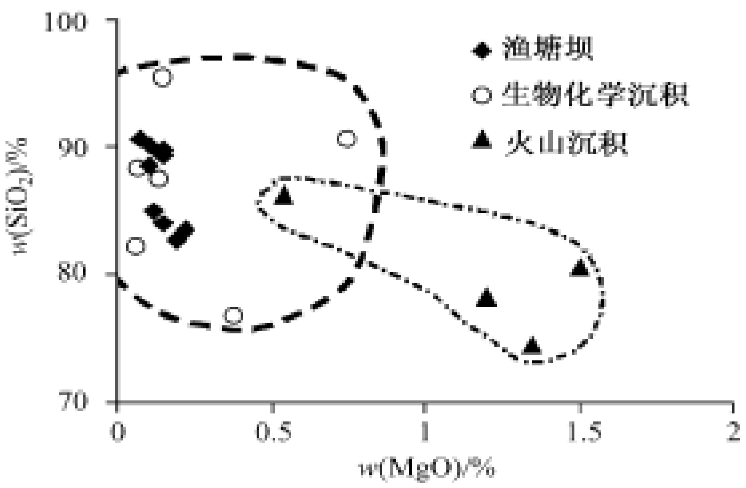


图 6-33　硅质岩的

w（SiO_2）- w（MgO）相关图

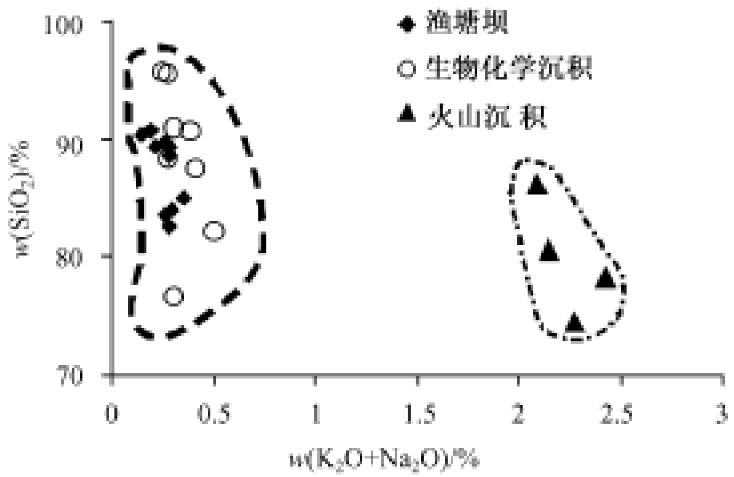


图 6-34　硅质岩的

w（SiO_2）- w（$K_2O + Na_2O$）相关图

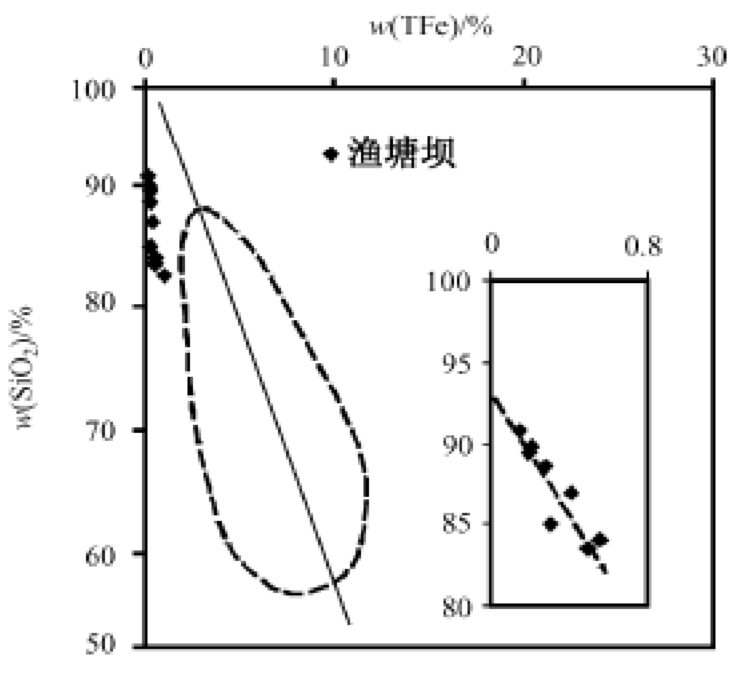


图 6-35　富硒硅质岩在 SiO_2—TFe 图上的投影点

图中回归线由 Mino 地质体样品的数据按最小二乘法

计算得出；虚线内为硅质岩以外的非热

水沉积物原图据 Adachi（1986）

表 6-24 不同成因硅质岩的化学成分比值对比

成因类型	MnO/TiO_2	Fe_2O_3/FeO	SiO_2/MgO	SiO_2/Al_2O_3	$SiO_2/(K_2O+Na_2O)$	$Al/(Al+Fe+Mn)$
生物化学沉积	2.3	4.4	346	92	235	
火山沉积	0.24	0.46	69.5	13.7	36	
热水沉积型	1.44		68	23	82	0.109
渔塘坝硅质岩	0.22	1.57	510	57.8	247	0.67

注：前三种的数据根据王东安（1981，1985）。

海洋沉积物中 Fe、Mn 的富集与热水参与有关，而 Al 的富集与陆源物质有关，Al/(Al + Fe + Mn) 比值可以作为判断热水组分参与沉积作用的指标，这一比值随热水沉积物的减少而增加。对于正常海洋环境中的沉积物，Al/ (Al + Fe + Mn) 约为 0.6 (Bostrom, 1973)，与热水作用有关的沉积物的 (Al + Fe + Mn) 小得多。Adachi (1986) 指出这一比值的变化由 0.01 (纯热水的) 到 0.6 (纯远海生物成因的)。本区硅质岩的 Al/ (Al + Fe + Mn) 比值相对较高，平均为 0.67，可以排除热水沉积成因，应为正常的生物化学沉积，且有陆源物质的参与。在 Al - Fe - Mn 三角图上，渔塘坝硅质岩大多落入生物沉积硅质岩区域。

硅质岩 SiO_2 与 TFe (全铁) 的含量关系也是区分热水沉积与非热水沉积成因的标志。在 SiO_2 - TFe 图上，非热水沉积在图上均表现良好的负相关性，硅质岩样品投影点落在回归线近原点回归线的下方。而热水沉积硅质岩在图上不显示相关性，投影点落在回归线上方近原点端。本区硅质岩落在非热水沉积硅质岩区域，投影点表现出良好的负相关。

另外，K_2O/Na_2O 比值也可反映硅质的来源。一般与海底火山作用有密切关系的硅岩，往往 K_2O/Na_2O 比值 < 1，而正常的生物化学沉积作用为主的硅岩该比值远大于 1 (王东安，1994)。渔塘坝硅质岩富含有机质，其 K_2O/Na_2O 比值达 9.12，进一步证实其为生物化学成因。许多学者认为 Mn 是来自大洋的标志元素，甚至把 MnO/TiO_2 比值作为判断沉积物离大陆远近的标志 (Sugisaki，1982)，认为离大陆较近的大陆坡和边缘海的比值小于 0.5，开阔大洋底沉积物的 MnO/TiO_2 比值则较高，可达 0.5～3.5。本区硅质岩 Mn 含量极低，且 MnO/TiO_2 比值仅 0.22，因此，渔塘坝硅质岩应形成于离大陆较近的陆坡或边缘海环境。

综合以上的分析，可以获得的结论是：渔塘坝硅质岩与热水沉积硅质岩有明显区别，主要受正常的生物化学沉积所控制，其形成有陆源物质的加入，且形成于陆坡或边缘海环境。

四、渔塘坝富硒硅质岩的微量与稀土元素特征

(一) 微量元素特征

表 6-25 为渔塘坝富硒硅质岩的微量元素组成。与克拉克值 (维氏，1962) 比较，相对富集的元素有 Se、Mo、Cd、V、Co、Sb、U、Cr、Ni、Tl，其它元素则相对贫化或亏损。渔塘坝富硒硅质岩代表的是一套 Se、Mo、Cd、V、Co、Sb、U、Cr、Ni 的元素组合，Se 为超常富集，另外 Mo、V 的平均值分别为 143×10^{-6} 和 939×10^{-6}，分别是克拉克值 130 倍和 10 倍，达到了工业利用要求。

表 6-25　渔塘坝富硒硅质岩的微量元素组成（$w_B/10^{-6}$）

元素	99-0	99-2	99-9	99-13	99-14	元素	99-0	99-2	99-9	99-13	99-14
Li	5.03	5.49	5.02	3.32	2.51	Nb	2.42	1.46	1.39	1.50	1.19
TiO_2（%）	0.033	0.051	0.033	0.052	0.031	Mo	160	99.7	82.7	200	175
V	1043	1218	931	888	616	Cd	12.2	3.33	2.15	1.68	0.794
Cr	262	235	254	232	117	Sn	0.407		0.011	0.336	0.002
Co	194	66.1	109	211	223	Sb	6.77	2.53	2.18	2.91	3.60
Ni	105	116	90.6	79.6	56.1	Cs	0.405	0.543	0.351	0.445	0.371
Cu	38.3	46.0	26.6	15.0	11.2	Ba	28	32.2	24.6	36.1	33.5
Zn	82.0	27.4	7.91	13.3	2.61	Hf	0.445	0.546	0.500	0.546	0.391
Ga	1.06	1.51	0.731	1.52	0.82	Ta	0.208	0.145	0.159	0.203	0.298
Ge	1.80	2.09	0.917	1.49	0.414	Tl	1.73	1.07	0.901	1.32	1.13
Rb	8.14	11.67	7.32	9.69	6.06	Pb	2.81	2.31	1.87	1.72	1.76
Sr	42.0	15.2	35.3	19.4	32.7	Th	0.625	0.847	0.583	0.882	0.554
Y	13.9	4.56	9.47	4.53	3.49	U	13.8	8.51	13	6.59	9.08
Zr	17.6	16.7	17.9	17.6	14.9						

分析者：中科院地球化学研究所漆亮。

V/（V+Ni）、V/Cr 以及 U/Th 比值是鉴别古氧相比较可靠的地球化学指标。Jones (1994) 对西北欧晚侏罗世沉积古氧相地球化学研究后认为，当 U/Th 比值大于 1.25 和 V/Cr 比值大于 4.25 即属贫氧（suboxic）或缺氧（anoxic）环境。而 Wignall（1994）认为 V/(V+Ni) 比值大于 0.83 即为缺氧环境。渔塘坝硅质岩 V/（V+Ni）为 0.908～0.918，U/Th 比值为 7.47～22.1，平均 15.7，V/Cr 比值为 3.66～5.26，说明其形成与缺氧环境有关。另外，Se、Mo、V 均为生物活性元素，它们的高度富集，表明渔塘坝硅质岩的形成有生物活动的参与。

（二）稀土元素特征

稀土分析结果见表 6-26。

表 6-26　渔塘坝富硒硅质岩稀土元素组成（$w_B/10^{-6}$）

REE	99-0	99-2	99-9	99-13	99-14	REE	99-0	99-2	99-9	99-13	99-14
La	4.907	2.872	3.803	3.185	2.478	Yb	0.854	0.365	0.697	0.32	0.313
Ce	5.105	3.286	3.778	3.311	2.879	Lu	0.121	0.053	0.099	0.053	0.041
Pr	0.944	0.619	0.868	0.611	0.483	Y	13.859	4.564	9.473	4.525	3.492
Nd	3.665	2.564	3.303	2.19	1.866	REE	20.236	12.498	16.846	11.845	9.991
Sm	0.882	0.629	0.777	0.521	0.485	LREE	15.689	10.093	12.680	9.908	8.268
Eu	0.186	0.123	0.151	0.09	0.077	HREE	4.547	2.405	4.166	1.937	1.723
Gd	0.96	0.621	0.979	0.508	0.42	δEu	0.887	0.864	0.760	0.768	0.749
Tb	0.178	0.106	0.182	0.075	0.074	δCe	0.517	0.537	0.453	0.517	0.573
Dy	1.107	0.677	1.051	0.438	0.382	$(La/Yb)_N$	0.557	0.762	0.529	0.964	0.767
Ho	0.278	0.129	0.253	0.112	0.097	$(La/Sm)_N$	0.991	0.813	0.872	1.089	0.910
Er	0.926	0.392	0.794	0.382	0.352	$(Gd/Yb)_N$	0.670	1.014	0.837	0.946	0.800
Tm	0.123	0.062	0.111	0.049	0.044	LR/HR	3.450	4.197	3.044	5.115	4.799

分析者：中科院地球化学研究所漆亮。

渔塘坝硒矿石稀土元素总量较低，轻重稀土元素分异不显著，轻稀土元素略显富集。具中度的 Ce 负异常和微弱的 Eu 负异常。由于重稀土元素比轻稀土元素更易在海水中溶解而迁移，加上有机质参与吸附承载稀土元素，而且侧重吸附重稀土元素，这就造成了渔塘坝硅质岩中轻稀土元素相对富集的现象。

典型的海相热水沉积物具有稀土元素总量低，重稀土元素富集，具明显的负 Ce 异常。渔塘坝硅岩北美页岩标准化稀土元素配分型式表现为近水平并略微左倾（图 6-36），Fleet (1983) 在系统研究了世界属热水成因的金属沉积和非热水成因的水成金属沉积之后，认为前者稀土元素总量低，Ce 为负异常，重稀土元素有富集趋势；后者稀土元素总量高，Ce 为正异常，重稀土元素不富集，而且这一特点在两类沉积之间有连续性变化，也即在北美页岩标准化稀土元素配分型式图上，随着热水沉积比例的减少，Ce 负异常逐渐减少，稀土元素配分曲线由左倾逐渐变化为水平。因此，从图 6-36 可以看出，渔塘坝硅岩的形成过程中几乎不受热水活动影响，而以正常的生物化学沉积为主。

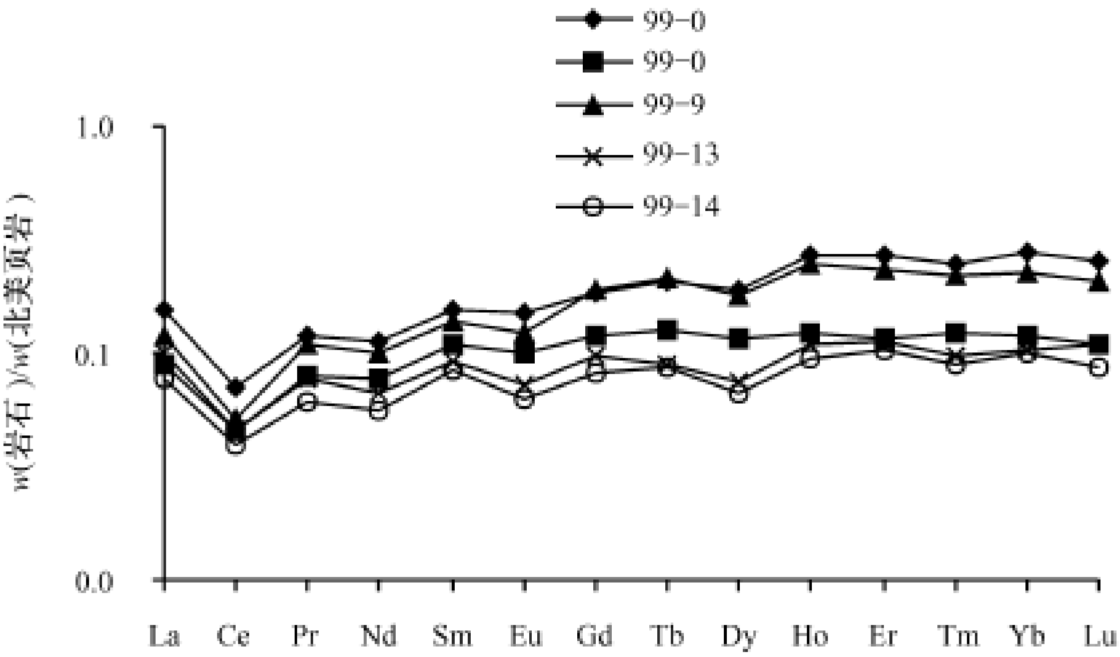


图 6-36　渔塘坝富硒硅质岩的稀土元素配分模式

五、渔塘坝硒矿床的稳定同位素特征

（一）渔塘坝硒矿床的 Si、O 同位素

硅在自然界有 ^{28}Si、^{29}Si 和 ^{30}Si 三种稳定同位素，其相对丰度依次为 92.23%、4.67% 和 3.10%。硅同位素组成用千分差表示：

$$\delta^{30}Si_{NBS-28} = \frac{\delta^{30}Si_{样-参} \cdot \delta^{30}Si_{NBS-28-参}}{1+\delta^{30}Si_{NBS-28-参}} \times 100‰$$

目前使用较广泛的标准是美国国家标准局的石英砂标准 NBS - 28，但美国加州理工学院 Epstein 实验室发表的数据全用蔷薇石英作标准，其相对 NBS - 28 的 $\delta^{30}Si$ 值为 - 0.28。

^{30}Si 和 ^{28}Si 的相对质量差为 1/ 14，比 ^{34}S 和 ^{32}S 的相对质量差还大。相对质量差的大小仅仅是产生同位素分馏的必要条件，而元素是否形成价态不同的化合物以及能否形成气态化合物，对该元素在自然界的分馏起关键作用。因为 Si 在自然界只出现 + 4 价化合物，且主要形成 Si - O 键化合物，既无变价，又不形成气态，因而对同位素分馏不利。

因此在地球样品中没有发现象 H、O、S、C、N 等元素那样显著的同位素分馏，仅在陨石的微量 SiC 中观察到明显的分馏情况，因为 SiC 形成与气相组分相关（丁悌平，1994）。

由于硅同位素自然变化较小，相对分析精度较低，测定的难度较大。随着丁悌平等(1988) 改进 Clayton 制备和纯化 SiF_4 的方法，获得了比前人更高的分析精度，在经过长期研究，积累了 1000 多个样品数据基础上，确定了地球样品硅同位素组成变化的基本格局，从而使硅同位素研究进入实用的阶段。

Si、O 同位素的分析在地科院矿床地质研究所完成，分别采用 SiF_4 和 BrF_4 法进行分析，采用的国际标准分别是 NBS - 28 和 SMOW，质谱计型号是 MAT 251EM，分析精度分别是 ±0.1‰和±0.2‰。氧同位素的 δ 值计算公式是:

$$\delta^{18}O_{样-SMOW}=\frac{\delta^{18}O_{样-参}+10^3}{\delta^{18}O_{标-参}+10^3}\left(\delta^{18}O_{标-SMOW}+10^3\right)-10^3$$

我们选择了渔塘坝 5# 矿体富硒层不同部位的样品，进行了 Si、O 同位素测定，脉 - 1 为在 I 段 ($P1m^{3-1}$) 顺层节理发育的晶洞中呈晶簇状产出的晶形完好石英，这种石英是成岩期后构造作用中形成的。脉 - 1 产在 99 - a 样品所属层位中，sh - 52 样品因接近地表，受到一定程度的风化，其它为新鲜矿石样品。测量结果见表 7-1。

表 6-27 中所有样品 $\delta^{30}Si$ 值均≥0，$\delta^{18}O$ 值为 17.3‰～27.8‰。对于新鲜硒矿石样品，不论是硅质岩或是硅质页岩样品，$\delta^{30}Si$ 值变化不大，范围在 0.5‰～1.2‰之间，表明渔塘坝硅质岩样品富集较重的 Si 同位素。而构造石英和受风化淋滤影响的样品 $\delta^{30}Si$ 值均为 0.0，未产生同位素的分馏。

不同来源的硅具有不同的硅同位素组成。Douthitt（1982）对玄武岩等火成岩样品进行了详细的硅同位素组成研究，发现玄武岩之 $\delta^{30}Si$ 值分布于 - 0.3‰～ - 1.0‰之间，峰值为 - 0.7‰，24 个样品的平均 $\delta^{30}Si$ 值为 - 0.63‰。热水来源硅质岩的 $\delta^{30}Si$ 值较小，为 - 1.5‰～0.8‰，交代成因硅质岩为 2.4‰～3.4‰ (Douthitt，1982；潘家永，2001)。深海放射虫硅质岩往往有较低的 $\delta^{30}Si$ 值，而浅海或半深海放射虫硅质岩往往有较高的 $\delta^{30}Si$ 值 (宋天锐，1989)。对中国不同时代硅质岩的研究表明，$\delta^{30}Si$ 值主要集中在两个区间，一个为 0.1‰～ - 0.5‰，与火山岩及深海放射虫硅质岩的范围一致，这类岩石多半具有喷气沉积（热水沉积）成因；另一类 $\delta^{30}Si$ 值为 0.3‰～1.3‰，与浅海及半深海放射虫硅质岩的变化范围一致，这类岩石往往与碳酸盐岩伴生，表现出浅海相岩石特征（丁悌平等，1994）。

渔塘坝硒矿石 $\delta^{30}Si$ 具有较高的正值，与喷气沉积硅质岩有显著区别，其 Si 同位素组成处在浅海与半深海硅质岩范围之内（图 6-37）。另外，其硅同位素组成与玄武岩的差异，表明峨眉山玄武岩的喷溢虽可使海水 Si 浓度增高，但硅的富集沉淀主要还是受到生物作用的控制。

渔塘坝新鲜硒矿石样品 $\delta^{18}O$ 值为 21.6‰～26.7‰。而同期孤峰组生物化学成因硅质岩的 $\delta^{18}O$ 为 20.9‰～26.4‰，$\delta^{30}Si$ 为 1.1‰～1.6‰ (杨玉卿等，1997)。渔塘坝硒矿石的 Si、O 同位素组成与之基本是一致的。

表 6-27　渔塘坝含硒硅质岩的 Si、O 同位素组成

样品号	样品描述	取样位置	$\delta^{30}Si_{-NBS-28}$/ ‰	$\delta^{18}O_{-SMOW}$/ ‰
脉 - 1	构造石英	P_{1m3-1}	0.0	26.7
99 - a	碳质硅质岩	P_{1m3-1}	1.2	24.7
sh - 45	碳质硅质页岩	P_{1m3-2}	1.2	21.3
sh - 48	碳质硅质岩	P_{1m3-2}	1.1	21.6
sh - 52	碳质硅质页岩	P_{1m3-1}	0.0	17.3
Ytb - 3 - 9	碳质硅质岩	P_{1m3-2}	1.2	27.3
Ytb - 3 - 3	碳质硅质岩	P_{1m3-1}	0.5	27.8
Ytb - 2 - 5	碳质硅质岩	P_{1m3-1}	1.0	26.0
Ytb - 3 - 8	碳质硅质岩	P_{1m3-2}	0.9	27.0

分析者：万德芳。

生物活动产生的动力同位素分馏效应，使得渔塘坝矿石硅同位素组成更富含较重的同位素，$\delta^{30}Si$ 值表现为正值。通过 Si 同位素的研究进一步印证了前述的观点：渔塘坝富硒层形成于为浅海—半深海环境，并主要受到生物作用控制。

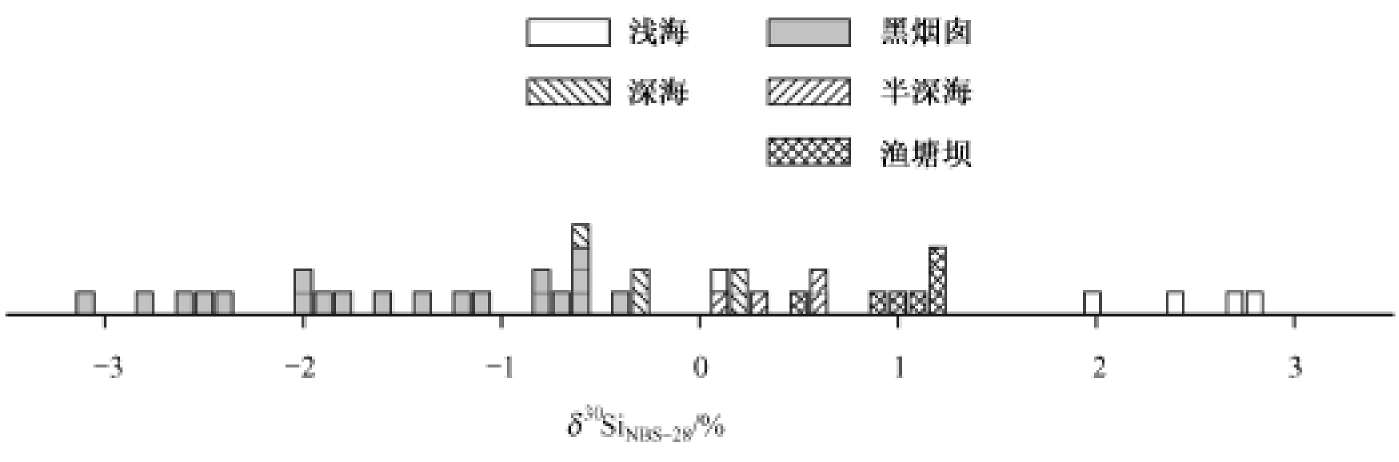


图 6-37　渔塘坝硅质岩与其它成因硅质岩的 Si 同位素组成对比

（其它数据引用丁悌平，1994）

（二）渔塘坝硒矿床的 S 同位素

硫同位素的分析在中科院地球化学所完成。测定方法为 SO_2 法，标样为 CDT，分析仪器 MAT252 型质谱计。渔塘坝硒矿石硫同位素的分析结果见表 6-28。

表 6-28　渔塘坝硒矿石的硫同位素

编号	岩性	层位	$\delta^{34}S$（CDT）/ ‰
Sh - 22	碳质硅质岩	$P_1 m^{3-1}$顶部，	- 13.08
Sh - 42	碳质硅质页岩	$P_1 m^{3-1}$顶部，	- 12.26
Sh - 44	碳质硅质岩	$P_1 m^{3-2}$底部，	- 7.93
Sh - 45	碳质硅质页岩	$P_1 m^{3-2}$底部，	- 12.35
Sh - 57	碳质硅质岩	$P_1 m^{3-2}$顶部，	- 3.14

分析者：冯家毅。

由于样品中硫化物含量低、粒度细，单矿物的挑选存在很大难度，总硫结果基本是硫化物中的硫的贡献。渔塘坝硒矿石中硫含量不高，平均为 0.35%，硫主要赋存与于硫化物（主要是莓球状黄铁矿或含硒黄铁矿）中，而这些硫化物大多呈细分散状分布在富有机质的页岩或硅质岩中。

表 6-28 的测定结果中，渔塘坝硒矿石的硫同位素组成在 -3.14‰ ～ -13.08‰之间，具有较高的负值。

一般来说，生物和非生物硫酸盐还原作用形成的硫化物具有相似的硫同位素组成分布特征，它们的 $\delta^{34}S$ 具有明显的负值和较大的变化范围，如何区分还需要与其它的判别方法相结合。Machel 等（1995）提出细菌成因的黄铁矿常常为草莓状，而热化学成因的黄铁矿易于成立方体或斜方晶体；另外，细菌硫酸盐还原成因的黄铁矿常呈细分散状或层状分布于富有机质的岩层中。

根据上述判据结合渔塘坝矿床的具体情况，我们认为渔塘坝硒矿石中的硫化物产出特征与生物成因硫化物相符，硫同位素组成应该是细菌等微生物分馏作用的结果。

六、渔塘坝硒矿床的有机地球化学特征

鉴于渔塘坝硒矿石含有较多的有机碳，我们对其有机地球化学特征进行了研究。主要分析了其中的有机碳含量、镜质体反射率，选取典型矿石样品测定氯仿沥青“A”的丰度与族组成以及生物标志化合物的特征。

样品的处理和实验方法如下：除去风化表面，用蒸馏水除污后粉碎至 200 目，干燥后用 $CHCl_3$ 在索氏抽提器中抽提出可溶有机质（抽提 72 小时）。旋干衡重后分别用石油醚、苯、三氯甲烷在硅胶氧化铝柱上分离出烷烃、芳烃和非烃组分。衡重后选取烷烃组分作气相色谱（GC），选取其中典型样品作色谱 - 质谱（GC - MS）分析。

GC，GC - MS 在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成。GC 在 HP6890 型色谱仪上进行，色谱柱为 Ht - 5 硅毛细管柱，程序升温 80℃～290℃，升温速率 4℃/ min。氦气作载气，采用氢火焰离子化鉴定器（FID）。GC - MS 在 HP5970 型色谱 - 质谱联用仪上进行，升温程序为 80℃保留分钟，以 3℃/ min 升温至 310℃，保留 40 分钟。氦气作为载气。

（一）有机碳含量

总有机碳含量（C_{OT}）是衡量岩石中有机质丰度的指标。在漫长的地质历史中，岩石中的有机质经过生物化学作用与热演化作用液态烃与气态烃产物会有一部分运移出物源层。因此，部分原始有机质会以 CO_2 与油气的形式损失掉，现在测得的有机碳数值，实际是残余有机碳的数量。有机碳含量与岩石中有机质数量之间的经验比值位 1∶1.16～1∶1.60，目前国内外多采用 1∶1.22，即有机碳含量的 1.22 倍

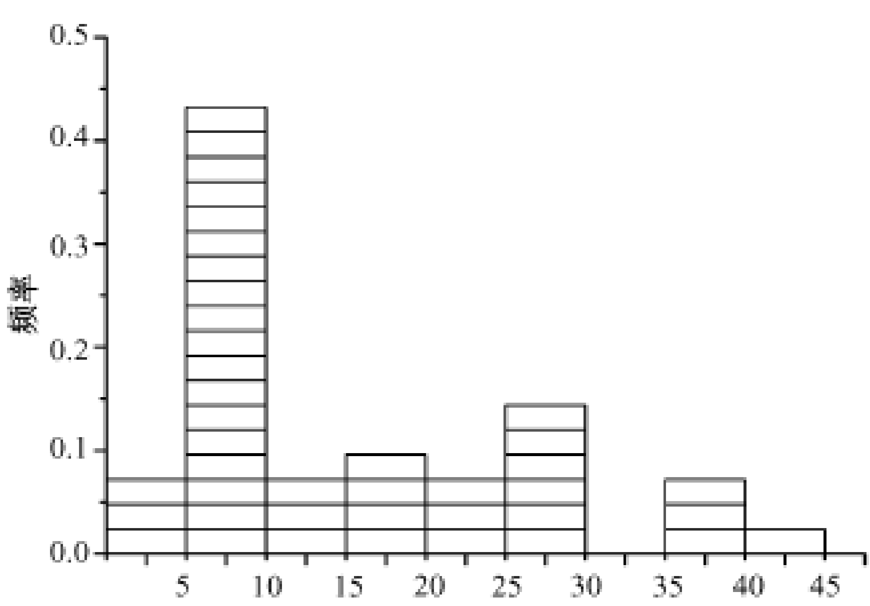


图 6-38　渔塘坝硒矿石总有机碳的频率分布图

为岩石中有机质的含量。

对41个矿石样品（包括硅质岩、页岩）通过化学分析方法测定总有机碳，绘出了渔塘坝硒矿石总有机碳含量的频率分布图（图6-38）。

渔塘坝硒矿石的有机碳含量为3.85%～43.9%，平均为15.5%。考虑到目前岩层中有机质数量是经历有机质演化与地表风化氧化作用之后残留的产物，所以原始有机质含量是极为丰富的，这样高的有机质丰度对于Se、Mo、V等微量元素的聚集，提供了巨大的物质基础。

（二）氯仿沥青“A”的丰度与族组成

氯仿沥青“A”的组成列于表6-29。样品sh-23和sh-42的氯仿沥青“A”的含量分别是46×10^{-6}和18.87×10^{-6}，含量并不高，低于生油岩的下限标准100×10^{-6}（陈正辅，1982），说明渔塘坝硒矿石中的有机质演化程度较高，已过了生油主峰，可视为高成熟生油岩。从族组分比较，对硅质岩样品烷烃含量大于芳烃含量，页岩则是芳烃大于烷烃。非烃含量在两类岩石中均较高，而沥青的含量较低。显示高饱和烃、高总烃的族分布特征，表现出富含类脂化合物和蛋白质等低等水生生物的腐泥型有机质特征。

表6-29 氯仿沥青“A”组成

样号	sh-23	sh-42
岩性	碳质硅质岩	碳质硅质页岩
样重/g	50	53
氯仿沥青“A”/mg	2.3	1
丰度/10^{-6}	46	18.87
烷烃/mg	0.9	0.3
烷烃/%	39	30
芳烃/mg	0.2	0.4
芳烃/%	8.7	40
非烃/mg	1	0.2
非烃/%	43.48	20
沥青/mg	0.2	0.1
沥青/%	8.7	10
总烃/%	47	70
非烃+沥青/%	52	30
(非烃+沥青)/总烃	1.1	0.4

（三）生物标志化合物

1. 正构烷烃和类异茂二烯烃

饱和烃馏分的气相色谱分析结果见图6-39，根据气相色谱图，对正构烷烃和类异茂二烯烃主要参数指标进行了计算（表6-30），并绘制了正构烷烃碳数分布图（图6-40）。从气相色谱分析看出，饱和烃馏分的碳数分布范围主要在C_{15}～C_{31}，主峰碳为C_{17}～C_{18}，整体

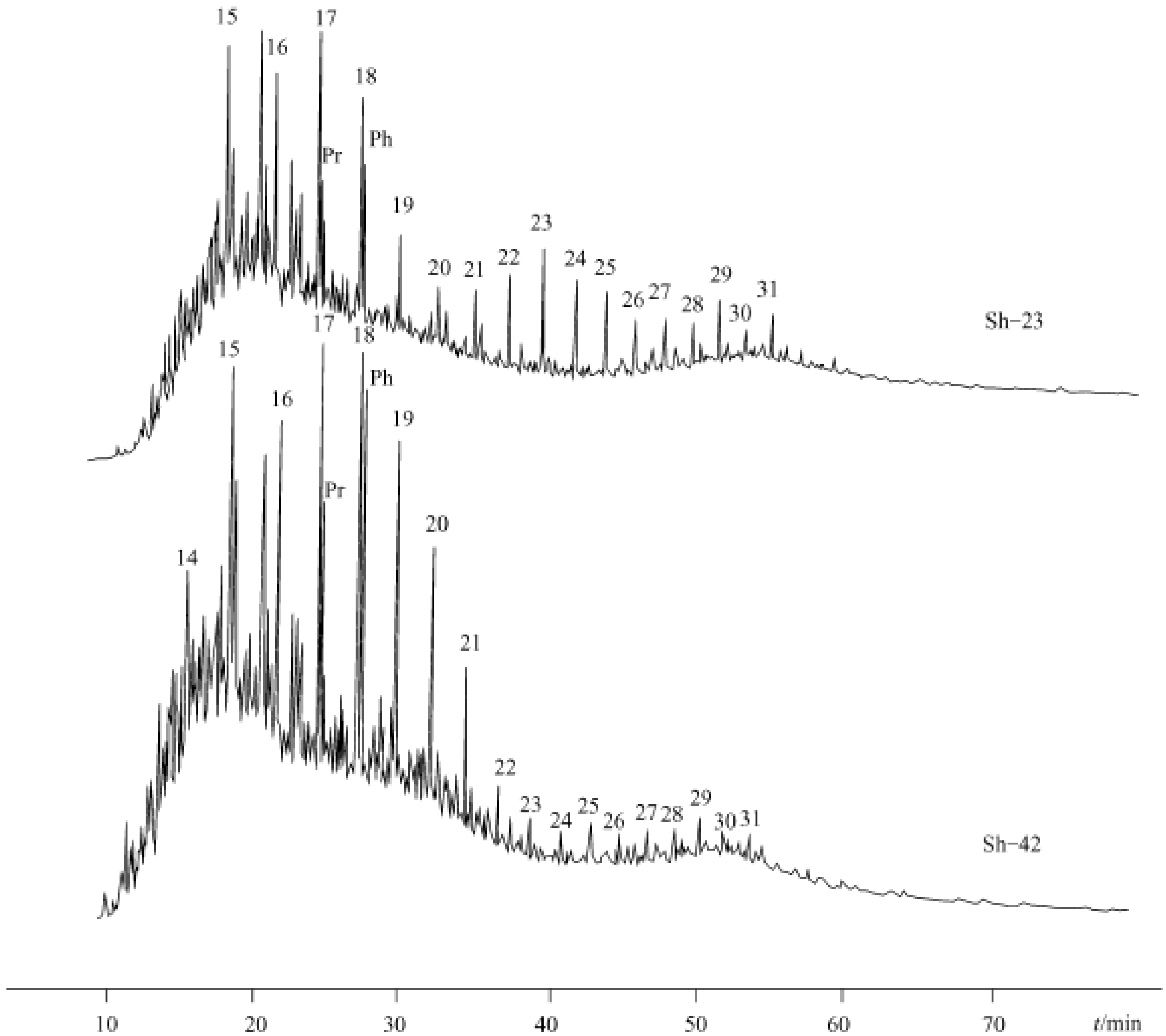


图 6-39　饱和烃馏分的气相色谱图

表 6-30　正构烷烃和类异茂二烯烃主要参数指标

样号	主碳峰	C_{20-}/C_{20+}	OEP	CPI	Pr/ Ph	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}
sh - 23	17.00	1.47	1.19	1.28	0.78	0.47	0.57
sh - 42	18.00	4.67	1.14	1.11	0.63	0.60	0.57

表现为前高峰型正构烷烃的分布特征。碳优势指数 CPI 和改进的奇偶优势指数 OEP 值只是略高于 1.0，不具备明显的奇偶优势。

类异茂二烯烃以姥姣烷（Pr）和植烷（Ph）为主，Pr/ Ph 比值均小于 1。一般认为 Pr/ Ph < 1 指示缺氧环境，而 Pr/ Ph > 1，则为氧化条件（Volkman，1986)。无疑，Pr/ Ph 比值可以反映出渔塘坝硒矿在成岩作用阶段，有机质堆积是处在还原的环境之下，这与前述岩石化学、稀土和微量元素的结果是一致的。考虑到 Pr/ Ph 比值会随着热熟化作用而升高，沉积成岩初期的姥姣烷与植烷之比会更低。

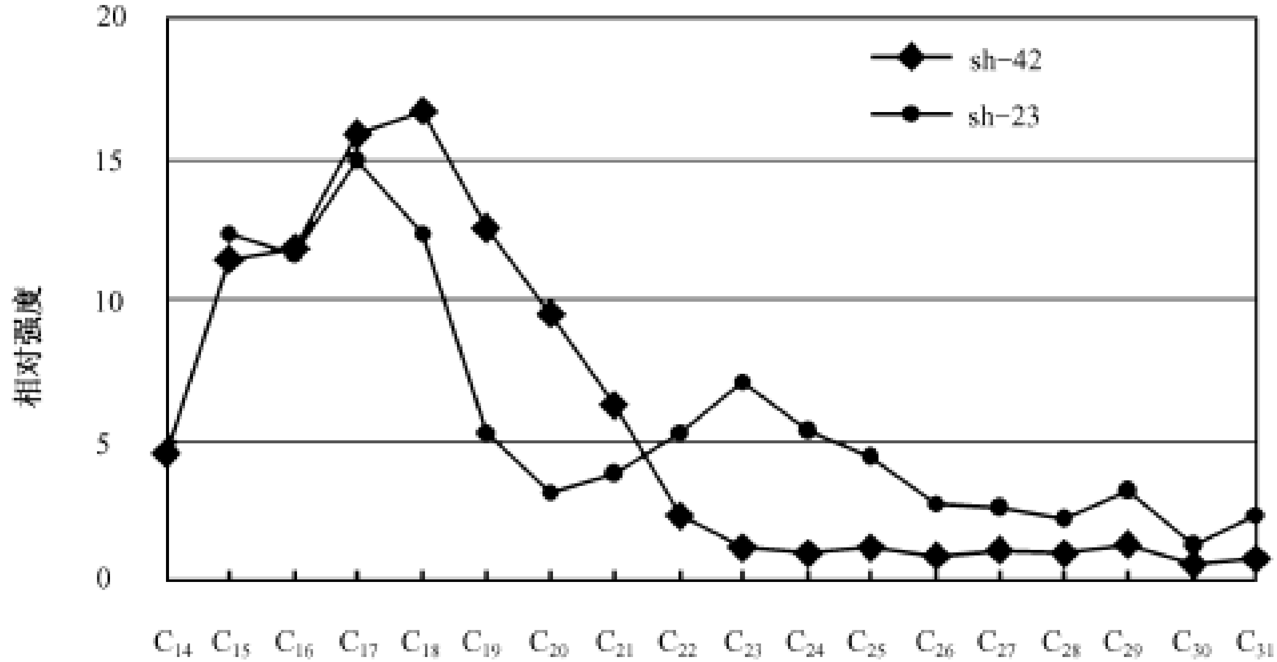


图 6-40　正构烷烃碳数分布图

2. 萜烷

从 m/z191 质量色谱图上检测出完整的长链三环萜烷系列化合物（图 6-41），碳数分布范围为 C_{20} - C_{30} 之间，其中以 C_{20}、C_{21}、C_{23} 和 C_{24} 为主。研究表明，三环萜烷的大量出现是细菌和藻类来源的可靠标志（Azevedo，1992；Ourisson，1982），而且其抗生物降解能力很强，甚至超过藿烷（Connan，1980）。

另外，从 m/z191 质量色谱图上还检测出较完整的五环三萜烷（藿烷）（图 6-42）。从 Ts、Tm 开始，一直延伸到 C_{33}。藿烷的大量出现也是菌藻生物来源的可靠标志。

对部分渔塘坝硒矿石的有机地球化学分析证实，矿石中大量有机碳来源于菌藻生物，并且沉积成岩的条件为缺氧的还原环境。

（四）渔塘坝硒矿石的镜质体反射率

镜质体反射率可以广泛用于评定沉积岩的成岩作用阶段，是判断生油岩成熟度的有效指标。镜质体是高等的维管束植物木质素经生物化学降解、凝胶化作用而形成的凝胶体。有机颗粒的反射率与有机分子的芳化作用和缩聚作用密切相关，它取决于折射率和吸收系数。折射率取决于原子密度，并随着碳原子双键增加而增加，也即随着镜质组芳化作用程度增强而增加。吸收系数取决于自由电子的数量，随着芳香聚合增大，电子迁移率上升，镜质体“分子”聚合程度随之增加，使得反射率增大（中科院地球化学研究所，1982）。

反射率数据有几种。平均反射率是在不转动样品的情况下用非偏振光测定的。最大反射率是在偏振器放在 45°交角的情况下，不插入分析器，而用偏振光测定的。样品可在空气和油浸下测定，分别称之为 R^a（空气中测定的反射率）和 R^o（油浸中测定的反射率）。二者数值不同，但可以进行换算。

镜质体反射率的测定在广州地球化学研究所国家重点实验室的显微光度计上完成，样品制备为全岩光片，用油浸法测量，每次测量的数据为 14～30 个，标准离差为 0.01～0.06。

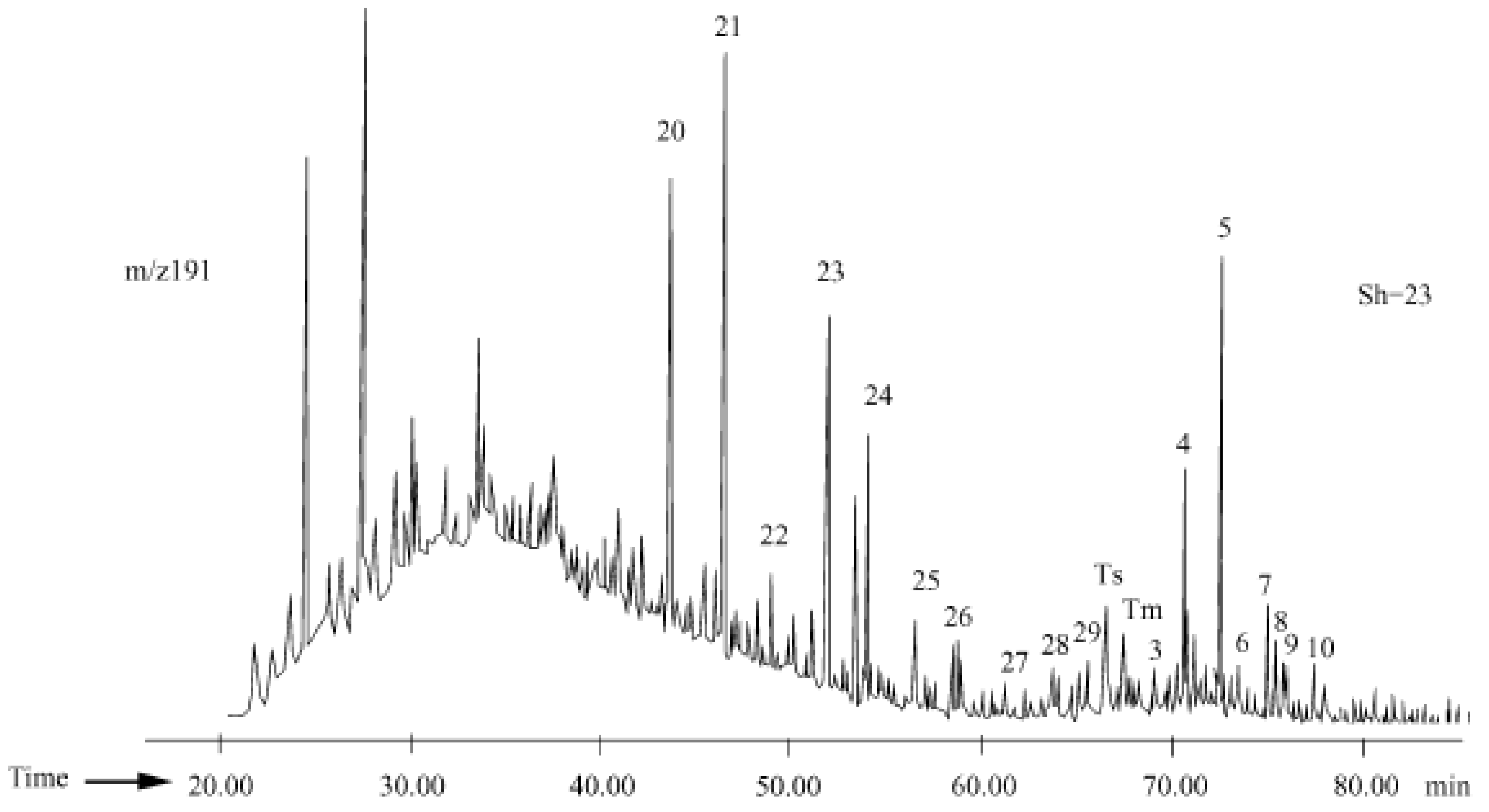


图 6-41　三环萜烷的质量色谱图

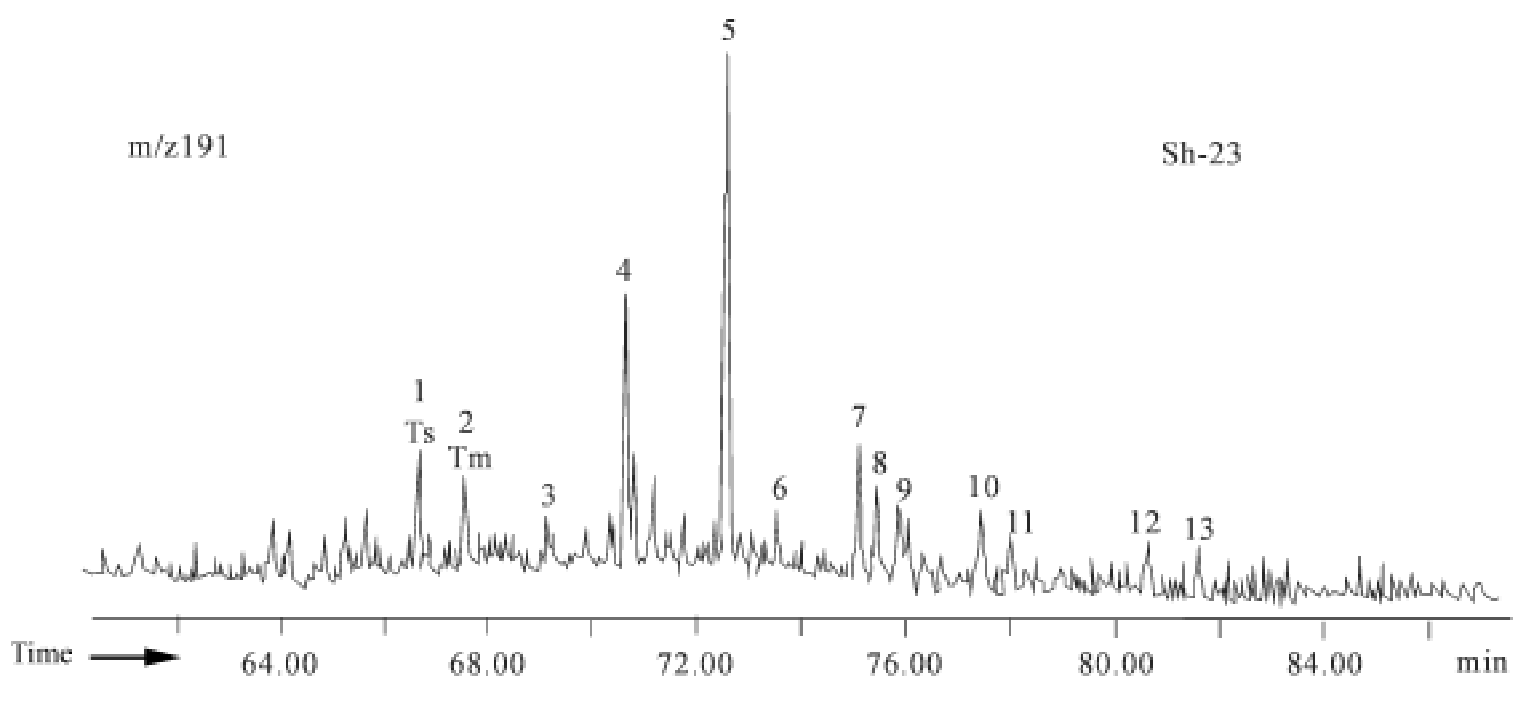


图 6-42　五环萜烷（藿烷）的质量色谱图

1—22，29，30-三降藿烷-Ⅱ（Ts）；2—22，29，30-三降藿（Tm）；3—17α（H），21β（H）-18，30-二降藿烷；4—17α（H），21β（H）-30-降藿烷（C_{29}）；5—17α（H），21β（H）-藿烷（C_{30}）；6—17β（H），21β（H）（C_{30}-莫烷）；7—17α（H），21β（H）-29 升藿烷 22S（C_{31}22S）；8—17α（H），21β（H）-29 升藿烷 22R（C_{31}22R）；9—17α（H），21β（H）-29 升藿烷 22S+22R（C_{31}22S+22R）；10—17α（H），21β（H）-29 二升藿烷 22S（C_{32}22S）；11—17α（H），21β（H）-29 二升藿烷 22R（C_{32}22R）；12—17α（H），21β（H）-29 三升藿烷 22S（C_{33}22S）；13—17α（H），21β（H）-29 三升藿烷 22R（C_{33}22R）

渔塘坝硒矿石的最大反射率范围为 1.71%～4.72%，平均反射率为 1.67%～4.58%。沉积有机质在造岩过程的演化过程包括：未成熟阶段，相当于成岩作用至深成热解作用早期阶段，$R_o < 0.5\% \sim 0.7\%$，相应的温度低于 60℃；主要生油阶段（石油窗），是深成热解作用的中期阶段，其镜质体反射率 $0.5\% \sim 0.7\% < R^o < 1.3\%$，相应的温度范围是 60～120℃；气和凝析油阶段对应深成热解作用的后期阶段，$1.3\% < R^o < 2.0\%$，相应的温度为 120～210℃；干气阶段，处于后成作用阶段，$R^o > 2.0\%$；其后为变质作用阶段，R^o 为 4.0%以上。因此，根据渔塘坝硒矿石中镜质体反射率的分布范围，其有机质的演化阶段属于气阶段到变质作用阶段，为高成熟有机质。这与氯仿沥青“A”的结果一致。

为更加精确地判断其受热的温度，可以根据镜质体反射率的结果，在 Karwell、Hood 等图解上进行投影。Karwell 图解是 Karwell（1955）年通过对煤的模拟实验得到的有机质成熟度 - 温度 - 受热时间三元关系理论图解，后经 Bostic（1971）和 Teichmuler（1971）用镜质体反射率指标校正后，从而得到了广泛的应用。由于研究区在二叠纪为海相沉积盆地，中生代也基本是陆相盆地，在喜马拉雅期才强烈抬升遭受剥蚀。渔塘坝富硒层形成于早二叠晚期，故可以假定 P/ T 界限 250Ma 作为其大致的受热时间。由于镜质组分具各向异性特征，同一层位的反射率可以存在较大的变化范围，其中最大反射率才能真正反映有机质的受热演化程度。因此，我们利用表 6-31 中最大反射率在 Karwell 图解中投点（图 6-43），得到渔塘坝硒矿石中有机质的受热温度为 82～137℃。这基本上可以代表渔塘坝硒矿床形成时的温度范围。

表 6-31　渔塘坝硒矿石的镜质体反射率（R_o/ %）

样品号	备注	最小值	最大值	平均值	测量点	采样点
sh - 23	碳质硅质岩	2.64	2.95	2.75	23	渔塘坝 4 #
sh - 29	碳质页岩	1.65	1.71	1.67	14	渔塘坝 4 #
sh - 30	碳质硅质岩	1.81	2.02	1.88	20	渔塘坝 4 #
sh - 34	硅质岩	2.83	3.37	3.02	20	渔塘坝 4 #
sh - 35	高碳页岩	1.83	1.93	1.87	15	渔塘坝 4 #
sh - 40	碳质硅质岩	3.13	3.35	3.23	12	渔塘坝 5 #
sh - 42	碳质页岩	4.02	4.39	4.19	31	渔塘坝 5 #
sh - 44	碳质硅质岩	4.28	4.72	4.43	22	渔塘坝 5 #
sh - 46	碳质页岩	4.06	4.44	4.22	30	渔塘坝 5 #
sh - 48	碳质硅质岩	4.43	4.7	4.58	30	渔塘坝 5 #
sh - 64	碳质硅质岩	3.55	4.19	3.75	18	双河麻山
sh - 67	硅质页岩	2.51	2.74	2.6	24	双河麻山

七、渔塘坝硒矿床的成因分析

（一）渔塘坝富硒硅质岩的层位划分

关于茅口组硅质岩的划分，前人已有很多论述，这套硅质岩在湖南称为当冲组，江西称为鸣山层，广西称为孤峰组，在湖北被命名为珞珈组、胭脂街组。层位上多出现在龙潭组（吴家坪）与栖霞组之间，这套沉积在中下扬子地区岩性及厚度均变化较大，因而命名较多，冯增昭把它归纳为三种类型，即以石灰岩为主的茅口组、以硅岩为主的孤峰组和以碎屑岩为主的堰桥组（冯增昭，1991）。按此分类方法，则可把渔塘坝茅口组顶部的硅质岩归属到茅口组。

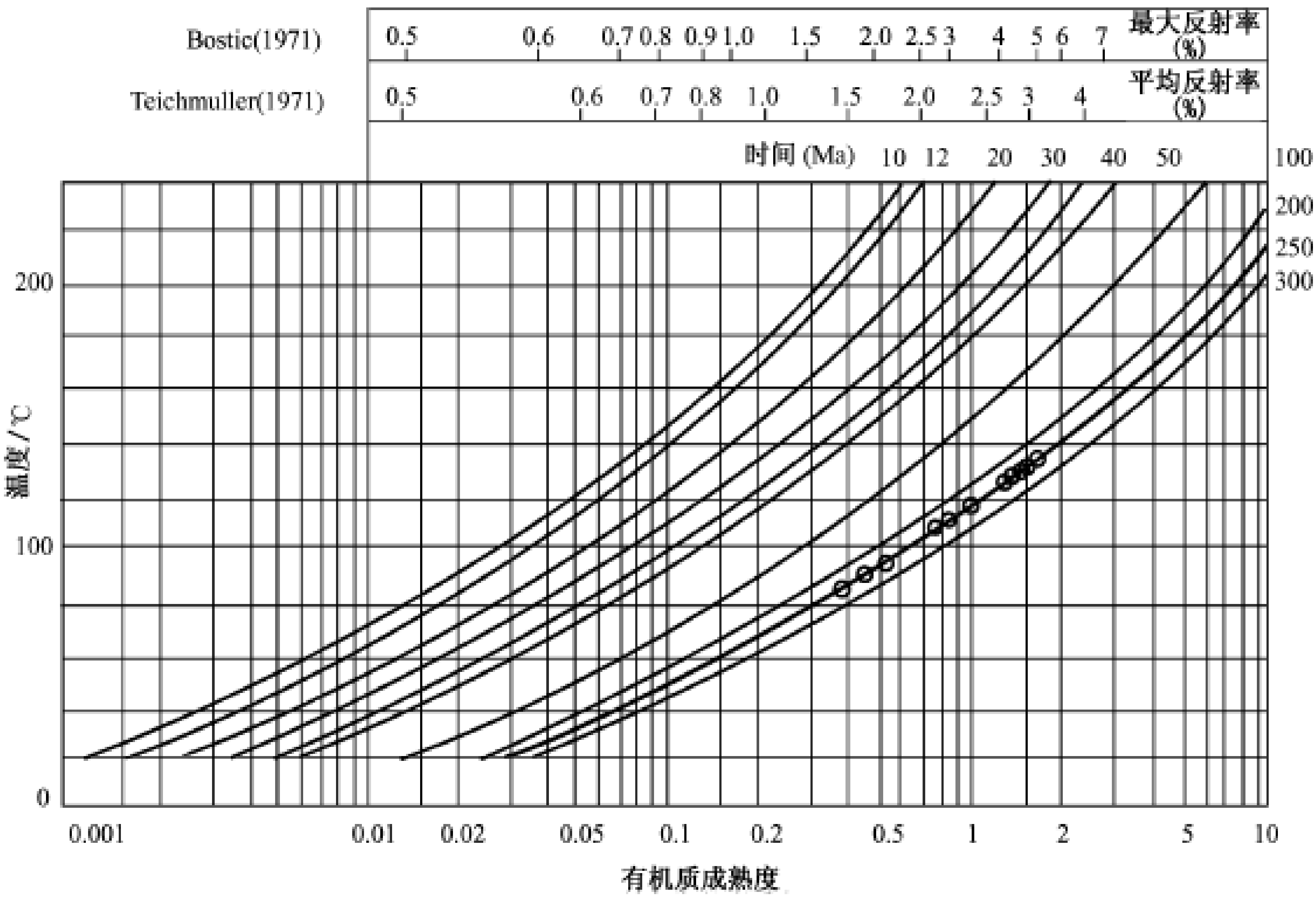


图 6-43　渔塘坝富硒层样品在 Karwell 图解中的投影

(图中圆圈代表渔塘坝的投影点)

我们认为关键的问题是这套硅质岩与茅口组灰岩的接触关系，传统的观点认为它们是连续沉积，整合接触，于是把它归置为茅口灰岩的同期异相沉积（盛金章，1962）。最近有证据显示，二者的接触关系为假整合，证据是在鄂西建始黄岩孤峰组底部发现陆源碎屑岩，说明孤峰组与茅口组之间存在沉积间断（陈立德，2000）。因此，我们认为把它作为一个独立的岩石地层单位，归为孤峰组更具合理性。只是因为孤峰组在鄂西分布不广，常相变为灰岩而统称茅口组（冯少南，1984）。对二叠纪海平面全球变化的对比研究结果显示瓜达卢普晚期（相当于早二叠晚期）的海平面下降对我国华南古地理格局有重大的影响，大部分暴露地表，遭受风化剥蚀，造成下二叠统茅口组顶部缺失和 0～50m 不等的风化残积相（覃健雄，1998）。渔塘坝硅质岩的沉积特征也反映了水体由深到浅的过程：下段为薄层硅质岩（厚度大于中段硅质岩），中段为薄层硅质岩与页岩互层，底部出现腐泥煤层（石煤层）和顶部少量微晶白云岩透镜体，最后是上段的碳硅质页岩。

（二）渔塘坝富硒硅质岩的沉积环境

二叠纪时，华南大陆板块构造活动频繁强烈，基本以板内裂谷作用和升降作用为主(罗志立等，1988)。在板内裂谷作用下，板块的不同部位形成了一些裂谷性深水盆地。下二叠统的层状硅质岩（孤峰组）正是形成于这些裂谷性深水盆地。在早二叠世茅口期，本区隶属利川—九江浅海碳酸盐岩台地沉积区（冯增昭，1991），有人认为茅口组中的层状硅质岩（类似渔塘坝硅质岩）是在碳酸盐岩台地上发生拉张形成的台盆（杨玉卿等，1997）或断陷盆地（朱洪发等，1989）中形成的。

前述各地球化学证据已证实渔塘坝硒矿床形成于半深海到浅海的缺氧环境。由于沉积

环境的差异，本区的硅质沉积与裂谷性深水盆地发育的硅质岩沉积（孤峰组）有着显著区别，其特征是沉积厚度小，仅 10～20m 左右，磷、锰含量低，碳含量高，出现了石煤层。石煤是高变质的腐泥煤，其中常发现多种超微体和菌藻植物化石，主要成煤母质是低等的生物（以藻类为主的浮游和底栖微植物群），海相石煤一般在边缘浅海斜坡静水的还原环境中形成（韩德馨，1996）。渔塘坝硅质沉积中出现石煤，说明沉积的水体深度并不大。

（三）硒、硅的来源及富集机理

正常情况下，河流是硒、硅的主要来源，硒的另一个来源渠道是大气降水。二叠纪，我国南方及其外围地区均有火山活动，川滇黔桂地区在茅口晚期开始有大量玄武岩喷溢，中下扬子许多地区发现凝灰质沉积，孤峰组硅质岩夹层中发现数量众多泥化的火山碎屑岩及熔岩层（夏邦栋等，1995）。因此，大规模的玄武岩喷溢和局部性火山及热水活动，提供了大量硒、硅。下二叠统扬子北缘区和中南区的地层岩性、古生物化石面貌皆可与青海西部、滇西古特提斯洋和古太平洋情况对比，说明扬子北缘区、中南区的裂谷性盆地与古特提斯洋和古太平洋是连成一片的。这些额外增加的硒、硅可随着太平洋流迁移到沉积区。

对现代海洋的研究证实，透光带或含氧层（oxic）一般在 0～100m 范围，贫氧层(suboxic）在 100～200m 范围，缺氧层（anoxic)（O_2/ H_2S 界面之下）在 200m 以下。在透光带，溶解硒以 Se（VI）（6 价硒）为主，随深度增加，还原态的有机硒（溶解的肽即含硒氨基酸，如硒蛋氨酸和硒胱氨酸的缩合物）迅速增加，而 Se（VI）则逐渐减少（Cutter，1982)。海洋中硒循环的研究表明硒是一个生物活性元素，它经生物（主要是浮游生物）固定作用（氧化态的硒种类被还原）进入不稳定的有机态。表水中（含氧层或透光层)，海洋有机质吸收并使硒结合成微粒有机质，有机体死亡之后，在深水域沉淀分解，硒得以再生。上升海流把溶解的硒带到表水区，重被生物结合，开始了再循环过程。生物对硒的代谢作用维持了整个海洋中硒的平衡。有机物使硒进入沉积物的循环过程很慢，被有机质固定的硒绝大部分获得再生，只有少部分硒被运移到沉积物中（Herring，1991；姚林波、高振敏，1999)。

因此，海洋中硒的循环，生物活动是关键的制约因素。某个区域性异常富硒层的形成，必须具备这样的条件：①充足的硒来源破坏原有的动态平衡；②缺氧环境造成大量生物繁殖聚集和死亡堆积；③特殊的沉积环境——相对滞留的浅海盆地，缺少上升海流，以阻断沉积物中硒的再生循环。

海洋中硒总的含量是 2.2×10^{5}kt，洋底中脊热液活动喷出的硒含量为 15～103nmol/ kg，洋中脊玄武岩中平均含硒 0.2×10^{-6} (Herring，1991)。玄武岩的喷溢可为硒成矿提供丰富的矿质来源。

硅的海洋循环具有相似的制约因素，主要是硅质浮游生物（硅藻、放射虫、海绵等）控制了硅在海洋中的富集和沉淀，即形成硅质岩的主要硅质来源是生物成因的硅质化石(遗体)。而热液活动和海底火山带来的硅只是一个辅助的来源（Adachi，1986)。根据是否含有放射虫化石，难以正确区分热水沉积和生物成因的硅质岩，因为放射虫从浅海到深海均有分布，但以深海为主。微体化石生态学证据的确定需要准确的鉴定出化石种类，而对于时代较老，加上成岩期后的各种变化，增加了鉴别难度。因此，各种岩石化学、地球化学的方面证据更加可靠，并且相对容易获得。

基于以下几点证据可以充分说明渔塘坝硒矿床具有生物成因特征：①本区硅质岩的化

学成分以 SiO_2、Corg（有机碳）和 Al_2O_3 为主，Mn 含量低，Al/（Al + Fe + Mn）比值相对较高，平均为 0.67，与热水沉积硅质岩有明显区别，在相应的 SiO_2 - Al_2O_3、SiO_2 - MgO、SiO_2 -（K_2O + Na_2O）相关图上，渔塘坝硅质岩的投影点落入生物化学沉积硅质岩区域，应为正常的生物化学沉积；②硒矿石有机碳含量高，平均达 15.73%，另外 Se、Mo、V 等生物活性元素高度富集，说明生物活动非常明显；③渔塘坝硅质岩 V/（V + Ni）比值为 0.908～0.918，平均 0.9，U/Th 比值为 7.47～22.1，平均 15.7，V/Cr 比值为 3.66～5.26，说明其形成与生物大量聚集导致的缺氧环境有关；④硅质岩稀土总量较低，轻重稀土分异明显，轻稀土富集，具中度的 Ce、Eu 负异常，北美页岩标准化稀土配分型式表现为近水平，不同于热水沉积硅质岩的稀土特征，而为正常生物化学沉积；⑤硒矿石的硅同位素组成（$^{30}Si_{NBS-28}$）为正值，范围在 0.5‰～1.2‰之间，介于浅海到半浅海放射虫硅质岩范围，而热水成因硅质岩的硅同位素组成一般为负值，表明渔塘坝硅质岩受正常的生物化学作用控制；⑥有机地球化学特征显示有机质堆积与缺氧环境之下，并且有机质来源与菌藻类生物有关。

综合以上观点，我们对渔塘坝富硒硅质岩的形成有如下认识：早二叠世晚期的东吴运动使本区地壳平缓上升，由于升降幅度的差异，使盆地具有相对封闭的缺氧条件，海水不流畅，加上我国西南峨眉山玄武岩喷发，同时伴随局部的海底热液活动及火山喷发，这些远源的岩浆、热液活动带来了大量的硅、硒等元素，必然破坏原有的正常循环机制，动态平衡被打破，造成硅质浮游生物的大量繁殖（以浮游植物为主），以消耗多余的硒和硅，同时，这些生物迅速死亡，在海底沉积下来，最终形成了富硒的含碳硅质岩层。

第四节　拉尔玛硒 - 金矿床中硒的地球化学、矿物学及赋存状态研究

一、区域地质背景

拉尔玛硒 - 金矿床的大地构造位置，归属于秦祁昆巨型复杂构造带中的秦岭东西向褶皱带。秦岭褶皱带以北，经祁连加里东褶皱系与华北地块相接，其南东与扬子地块相连，南西紧邻甘孜 - 松潘印支褶皱带，其西属柴达木构造带南侧的东昆仑华力西褶皱带。秦岭褶皱带大体以天水 - 成县 - 武都一线为界，分为东秦岭和西秦岭两部分。西秦岭则可进一步划分为北亚带和南亚带。南亚带的主体部分是以古生界为主所组成的白龙江复北斜，拉尔玛矿床正是位于西秦岭南亚带白龙江复背斜的次级构造 - 白依沟背斜的西段（图 6-44）。

（一）区域地层

本区地层发育较为完全，除上白垩统和第三系缺失外，从震旦系到第四系均有出露。各时代地层简要特征见表 6-32。

1. 震旦系白依沟群

白依沟群是区内出现的最老的地层，主要分布在白依背斜的核部，出露面积小且未见底。构成地层的是一套陆源碎屑堆积，夹有多层河流相复成分砾岩。砾岩以花岗岩、花岗斑岩、流纹英安岩、石英岩为主，约占砾岩总成分的 70% 以上。白依沟群沉积物颗粒南

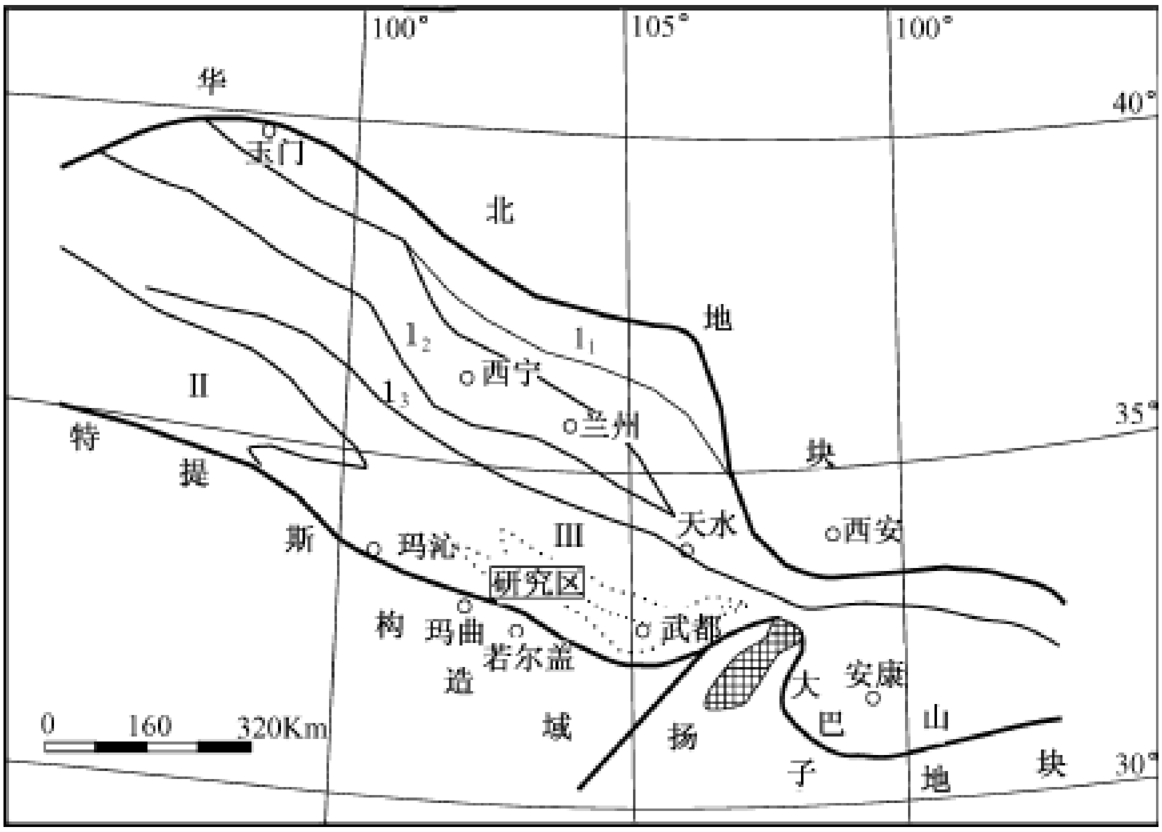


图 6-44　区域构造示意图

（据毛裕年，1989，略修改）

Ⅰ$_1$—北祁连褶皱带；Ⅰ$_2$—中祁连隆起；Ⅰ$_3$—南祁连褶皱带；

Ⅱ—柴达木构造带；Ⅲ—秦岭褶皱带

(图中点线区域为白龙江复背斜，方框区域为拉尔玛地区)

粗北细，砾石由南至北减少，反映了白依沟群的陆源碎屑主要来自松潘古陆的风化剥蚀产物。

2. 寒武系太阳顶群

寒武系太阳顶群围绕白依背斜核部白依沟群呈长椭圆形分布，在温泉和牙相一带发育最好，厚度可达900m。太阳顶群由上至下又可划分为拉尔玛组、希格组、牙相组，主要由深灰 - 灰黑色块状 - 厚层状炭质硅岩及碳质硅质板岩组成，局部夹碳酸盐岩和粉砂岩。它是本区金、铜、铀、硒矿化的主要层位。

关于太阳顶群的时代归属问题长期争论不休。1982 年以前将包括太阳顶群的一套浅变质地层划归为志留系白龙江群，其后由于尖笔石（*Akidograptus*）的发现将志留系以下的浅变质地层统称为白依沟群。1990 年毛裕年又将其分解为下部白依沟群、中部太阳顶群、上部白龙江群。同年川西北地质大队完成的 1∶50000 区调报告中确定了太阳顶群归属寒武系（下统），并将太阳顶群进一步划分为拉尔玛组、希格组和牙相组。

3. 奥陶系大堡群

分布于太阳顶群以北，南翼断失。为一套粉砂岩 - 粉砂质绢云母板岩，板岩中夹少量灰岩和硅岩。与下伏地层太阳顶群断层接触，厚度 1185m。奥陶系是根据东部拉路发现奥陶系笔石而从志留系中划分出来，并以甘肃康县大堡剖面（中—上奥陶统）而命名。该层位中发现有金、铜、铀的矿化。

4. 志留系白龙江群

志留系白龙江群主要分布在白依背斜的两翼，岩性主要为浅变质的砂岩、粉砂岩和板

表 6-32　区域地层简表

地层：系	地层：统（群）	地层：组	厚度 m	岩性描述	沉积相	重要矿产	其它
白垩系			1700	英安质火山岩、砾岩、砂岩、泥岩夹泥灰岩	陆海交互相		安山 - 英安质岩浆喷发及侵入
侏罗系			1500	安山质火山岩、凝灰岩、砾岩、砂岩、泥岩夹煤层		煤	
三叠系	上统		5000	砂岩、板岩夹白云岩	海相		中酸性岩浆侵入
	中统		4000	下部生物灰岩、白云岩，上部砂板岩			
	下统		1224	泥灰岩、灰岩、白云岩			
二叠系	上统		600	灰岩、白云岩、泥质岩	海相及海陆交互相		
	下统		500	灰岩、局部夹粉砂岩			
石炭系	上统		700	灰岩夹板岩			
	中统		360	灰岩、生物灰岩			局部浅变质
	下统		1800	灰岩夹少量白云岩			
泥盆系	上统		1200	灰岩、泥灰岩、生物灰岩			
	中统		1600	灰岩礁灰岩，底部砂板岩		铁	辉绿岩侵入
	下统		1200	板岩、白云岩、南翼陆相砾岩			
志留系	上统	折乌沟组	1900	板岩夹灰岩透镜体，局部砂岩	海相	铀	浅变质
	中统	拉垅组	1000	砂岩、板岩夹硅灰岩透镜体			
		塔尔组	3400	砂岩、板岩夹硅灰岩透镜体			
	下统	羊肠沟组	1300	砂岩、板岩夹硅灰岩透镜体			
奥陶系苏里木塘组			1185	粉砂岩、板岩夹硅岩，灰岩透镜体			
寒武系太阳顶群		拉尔玛组	366	下部为黑色炭质绢云母板岩，上部为厚层状 - 块状炭质硅岩		金铜铀硒	中酸性岩浆喷发
		希格组	612	碳质板岩夹似层状炭质硅岩、球粒硅岩，局部夹白云岩透镜体			
		牙相组	327	厚层硅岩夹板岩，局部夹碳质沥青透镜体			
下震旦统白依沟群			2000	凝灰岩，含复成分花岗岩砾石沉凝灰岩及少量板岩、砂岩层	陆相		

（据毛裕年，1989）

岩，少量的灰岩和硅质透镜体，即所谓的硅灰泥岩型建造。该层可划分为 4 组 9 段，每组地层具有相似的岩性组合，显示韵律沉积的特征。该层位是白龙江成矿带铀矿床的主要赋存位置。

5. 泥盆系

泥盆系主要分布在白依背斜的北翼，而南翼分布局限，仅在热尔—铁布一带出露。岩性在两翼相差很大，南翼以杂色砂岩、砂砾岩、板岩为主，北翼则以灰岩为主，夹少量的砂岩及赤铁矿层。总厚度约 4000m，与下伏地层整合接触。泥盆系地层中赤铁矿 - 磁铁矿

分布较广，是该地区重要的含铁层位。同时，在泥盆系碳酸盐系中的金、汞矿地质找矿已有一定的突破。

6. 其它地层

石炭—二叠系主要分布在白依背斜的南北两翼，为一套生物碎屑碳酸盐岩为主夹细碎屑岩的沉积建造，总厚度约 4000m。与上下地层为整合接触关系。

三叠系地层广泛出露于白龙江复背斜南侧的巴西复背斜和北侧的洮河复背斜，厚度巨大，但岩性比较单一，主要为海相碳酸盐岩 - 细碎屑岩建造。目前在三叠系碎屑岩系中金矿已有重大突破。

侏罗系主要分布于郎木寺盆地，其它断陷盆地中也有小规模的出露。上部为陆相火山岩类，下部为砂砾岩、泥岩夹煤系的含煤碎屑岩建造。

白垩系地层分布于财宝山、海热当坝等地。下部为酸性火山喷发的英安质岩石，上部为一套大陆断陷盆地河、湖相红色砾岩、砂岩、泥岩沉积。与白垩系地层不整合接触，厚度约 1700m。

第三系、第四系仅分布在若尔盖草地、海盆地及白龙江沿岸，主要为冲积 - 洪积相砂、砾质堆积，局部有较大的风成黄土、冰川、冰川沉积物和泉华。

(二) 区域构造与岩浆活动

白龙江复背斜控制了整个西秦岭南亚带的构造形迹，其中心为白依背斜，轴向北西西，向北西西和南东东两端倾伏。震旦系白依沟群为白依背斜的核部，向两翼依次为寒武、奥陶、志留、泥盆系等地层。背斜两翼地层受构造控制，使地层的产状和出露程度发生明显的变化。

区内的断裂构造复杂多变，表现出多期次和多种性质的特点。按照断裂构造的展布方向，大体上可分为：①近东西向走向断裂带，以温泉 - 益哇断裂带和玛曲 - 略阳断裂带为代表。玛曲 - 略阳断裂属区域性的大型推覆断裂的前锋构造，控制了白龙江复背斜的南侧边界。温泉 - 益哇断裂出现在白龙江背斜中心部位，较大程度上控制了志留纪时期的沉积岩相，岩浆活动和矿产展布，是矿区内的主干断裂。两组断裂主要是印支期的产物，后期又遭受构造叠加；②北东东向断裂，以垭口 - 毕岗断裂和罗军 - 普通断裂为代表，是矿区内的主干断裂，控制了中酸性和酸性火山岩（脉）的分布；③北西向断裂，规模较小，形成时间较晚，主要为燕山 - 喜马拉雅期产物；④北北东向断裂，规模较小，形成时间较晚。

伴随多期次构造的活动，在构造活动的不同演化阶段，均有不同程度的岩浆活动。但是，区内出露的岩浆岩除晚加里东期的辉绿岩和印支—燕山期的英安斑岩有一定的出露外，其它均为零星的小岩株，反映了被动大陆边缘相对稳定的构造环境。

(三) 区域地史演化

伴随扬子板块和华北板块所夹持的秦岭造山带的构造演化，西秦岭南亚带也经历了长期的演化历史，在不同的演化阶段以不同的构造机制发展。同时，每一次的构造演化也伴随着该区不同成矿元素的迁移富集，形成了多期次多元素富集的显著特征。

自晋宁期扬子板块和华北板块发生碰撞对接以后，除在对接带的南侧出现早震旦世活动型盖层沉积外（降扎的白依沟群，川西的恰斯群、盐边群和中咱群，东秦岭的碧口群等），从晚震旦世到早寒武世初为统一的、稳定的古中国大陆壳发育阶段。

早古生代的加里东运动期，先前形成的统一稳定的古中国大陆壳开始拉张裂解，使古中国板块开始解体，形成复杂的裂谷系。曾从属于扬子板块西北缘的西秦岭南亚带受秦祁昆古板块向北俯冲的影响，西秦岭南亚带处于大陆地壳和大洋地壳的过渡部位，从而奠定了被动大陆边缘的构造背景，同时由于扬子板块西北缘拉张的结果，导致了西秦岭南亚带早期裂陷槽——白龙江裂陷槽的形成。裂陷槽的发展直到志留纪才结束。期间沉积了一套巨厚的寒武系—志留系的广义上的白龙江群复理石碎屑沉积建造。除西秦岭的白龙江裂陷槽外，东秦岭地区也形成了类似的武都 - 略阳裂谷。

值得注意的是，无论是西秦岭的白龙江裂陷抑或东秦岭的武都 - 略阳裂谷，均呈一狭长深洼的谷地，在其基底岩石上发育了一系列的同生断裂，并在此基础上发育了一套以海底喷流沉积为特征的早寒武世喷流沉积建造，同时在裂谷系中充填有巨厚的陆缘碎屑沉积。总体上看，西秦岭和东秦岭均是在统一的扬子基底上发展起来的扬子板块北缘和西北缘的古被动大陆边缘，因此，无论是东秦岭还是西秦岭所形成的岩性组合、沉积建造环境、古生物特征、元素组合还是共生矿产方面均可进行对比。

志留纪末至泥盆纪早期，随着白龙江裂陷槽的关闭，在其北侧（西秦岭北亚带）由于再度的拉张作用形成了中秦岭的裂陷海槽，先后接受了中泥盆世—晚三叠世的复理石和其它深水沉积，这一时期区域性的大断裂玛曲 - 略阳断裂带起控制岩相分布的作用。同时，由于这一时期西秦岭和东秦岭构造发展的差异，两者的沉积建造发生明显不同。在西秦岭主要是正常海相碳酸盐岩和碎屑岩沉积，而在东秦岭则有特征的热水沉积产物。三叠纪末，西秦岭海槽关闭，褶皱造山，从而结束了西秦岭南亚带被动大陆边缘海盆的沉积历史。

印支期后，区内快速的抬升和剥蚀。在陆内由于不均匀的抬升，构成了燕山期的断陷盆地，接受了陆相火山和河湖相沉积。同时，由于燕山期—喜马拉雅期强烈的构造运动，成矿元素发生了大规模的迁移富集，区内主要的矿产均在这一时期形成。

西秦岭地区在漫长的地质发展过程中经历了多次不同性质的构造运动影响，总体上看，构造演化以拉张作用为演化主线，也正是这种以拉张为特点的构造环境为西秦岭地区的多元素的富集提供了可能。

二、矿床地质特征

（一）矿体规模和产状

拉尔玛硒 - 金矿床拉尔玛分布于白龙江铀 - 金成矿带的西端，由东西两个矿段组成，西段称为俄都矿段，东段称为邛莫矿段。自 1985 年勘探以来，以金矿体为对象，现已圈出大小矿体近百个，且多集中于俄都矿段。矿体受岩性控制明显，纵向上矿体多分布于硅质岩和板岩、粉砂质板岩的相变过渡部位，横向上，矿体主要分布于希格组（俄都）和牙相组（邛莫）硅质岩的中上部或硅质岩与板岩的相变过渡部位。大部分矿体受构造控制，在含矿硅岩建造两侧是两条北北西向的规模可观的逆冲断层，即益哇 - 温泉大断裂和苏里木塘 - 白云大断裂，其间发育有一系列与之大致平行的走向逆断层及更次一级的北东东向、北东向的分枝断裂，构成一个规模宏大的构造挤压破碎带。矿体多产于北东东向（或北东向）断裂与北西向断裂的交切部位。控制矿体的构造主要是层间构造破碎带。硒金矿体的形态主要呈似层状、透镜状、扁豆状，矿体在平面上常出现膨大收缩、分支复合、尖灭再现的现象(图6-45)。俄都矿段的平均金品位2.25～24.35g/t，以3.5～5g/t为常见，

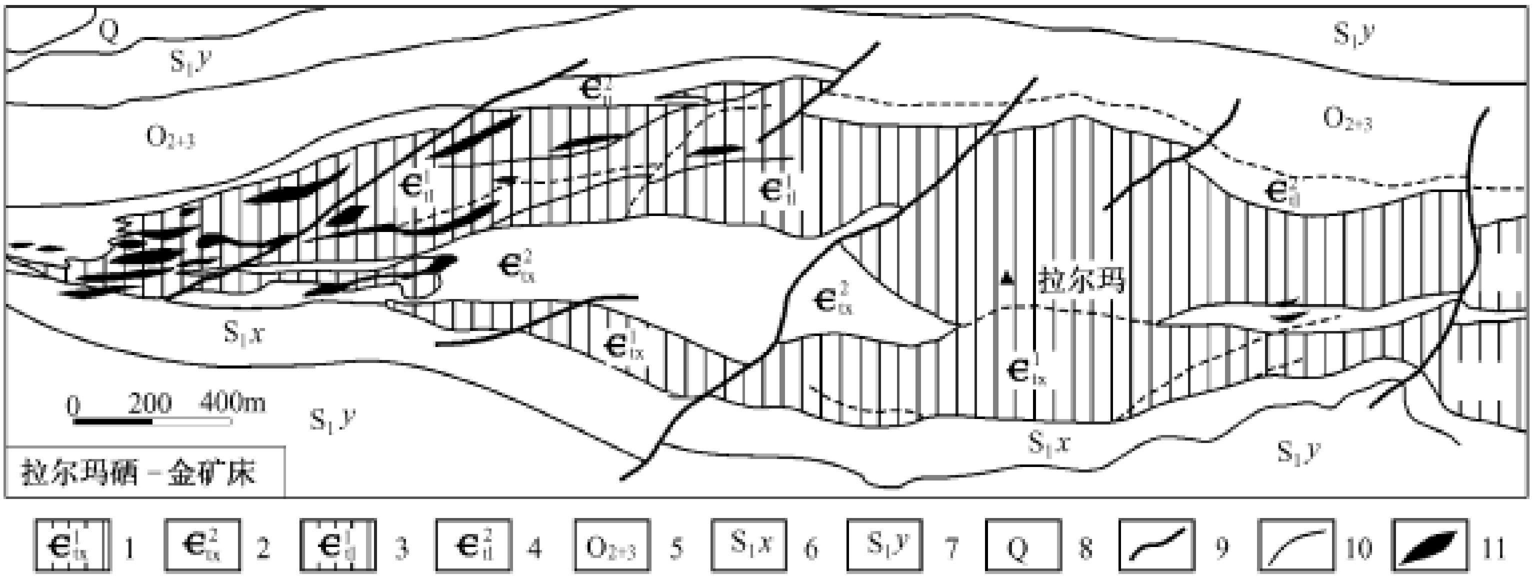


图 6-45　拉尔玛硒 - 金矿床地质简图

1—寒武系希格组硅质岩；2—寒武系希格组板岩；3—寒武系拉尔玛组硅质岩；
4—寒武系拉尔玛组板岩；5—中上奥陶统苏里木塘组板岩、砂岩；6—下志留统下地组绢云母板岩；
7—下志留统羊肠沟组灰岩、板岩；8—第四系冲积物；9—断层；10—地质界线；11—金矿体

已探明的金矿储量 23 吨，属大型金矿床，其中表内储量占 1/3 左右，俄都矿段主要为板岩型矿石，次为硅岩型矿石，英安玢岩型矿石极少。邛莫矿段矿体中金平均品位 1.61～10.77g/t，已探明的金矿储量 6 吨，其中表内矿约占 1/2，邛莫矿段以英安玢岩型和硅岩型矿石为主，板岩型矿石较少。由于目前对硒工作较少，尚未单独划出硒矿体。但根据矿石中的硒的品位，以及考虑到硒的分布基本上与金矿体的分布一致，因此，可根据金的品位和硒的品位大致估计硒的储量。同时又考虑到硒的入选品位可因为与金矿床的同时开采而适当降低，将辉锑矿 - 硒化物型矿石（0.0001%～0.002%）的工业品位上限 0.002% 作为硒的入选品位，计算硒的储量约 110 余吨。

（二）矿石的矿物组成

已鉴定出的矿物多达 70 余种，其中包括 Cu、Pb、Zn、As、Mo、Ni、Sb 等的硫化物、含铀矿物及一大批氧化物，并含有多种硒矿物（表 6-33）。硒矿物的大量产出是本矿床的一大特色。硒矿物主要有灰硒汞矿，其次有硒硫锑矿、硒硫锑铜矿、白硒铁矿，少量的有灰硒铅矿、硒锑矿、硒镍矿、硒铜矿。

根据含矿主岩可将拉尔玛矿床划分为三种类型：硅岩型矿石；板岩型矿石；英安玢岩型矿石。空间上，俄都矿段主要以板岩型矿石为主，而邛莫矿段则以硅岩型矿石为主。

（三）矿石结构构造

矿石结构主要有：生物结构（草莓状和莓群状结构、细球菌结构、古杯状结构等），交代结构，网格状和格状充填结构，胶状结构，重结晶结构，包含结构，应力结构。矿石的构造主要有：层理构造，层纹状和条带状构造，角砾状构造，脉状 - 网脉状构造，浸染状构造，块状构造。

（四）围岩蚀变

矿床中的围岩蚀变主要有硅化、辉锑矿化、黄铁矿化、重晶石化、地开石化和褪色化。蚀变分带明显，矿床北部为地开石 - 重晶石化带，中部以硅化为主，南部则蚀变较弱；东部硅化强，往西逐渐减弱，深部黄铁矿化较地表强。

表 6-33　矿石矿物组成

类型			矿物名称
金属矿物	自然元素		自然金
	硫化物	主要	黄铁矿、白铁矿、辉锑矿
		少量	闪锌矿、辰砂、雄黄、黄铜矿、硫钼矿
		微量	方铅矿、方硫镍矿、雌黄、辉铜矿、斑铜矿、磁黄铁矿、辉钼矿、毒砂、铜蓝、锑锗石、黄锑矿、辉砷镍矿
	硫盐	少量	砷黝铜矿
		微量	砷锌黝铜矿、铁砷黝铜矿、锑锌黝铜矿、铁锌砷锑黝铜矿、锌砷锑黝铜矿、锌铁铅黝铜矿、硒黝铜矿、脆硫锑铜矿
	氧化物或氢氧化物	微量	沥青铀矿、铀黑、橙红石、赤铁矿、磁铁矿、钒钛矿、针铁矿
	硒化物	主要	灰硒汞矿
		少量	硒硫锑矿、硒硫锑铜矿、白硒铁矿
		微量	灰硒铅矿、硒锑矿、硒镍矿、硒铜矿、Ni - As - S - Se 矿物相
非金属矿物	氧化物或氢氧化物	主要	石英
		微量	玉髓、金红石
	硅酸盐	主要	绢云母、地开石、水云母、长石、黑云母
		少量	白云母、绿泥石、蒙脱石、绿帘石、高岭石
		微量	沸石、锆石、伊利石
	硫酸盐	主要	重晶石
		微量	石膏
	其它	主要	类石墨、磷灰石
		微量	碳沥青、白云石、含铁白云石、磷铝石、磷钇矿
表生矿物		主要	褐铁矿、孔雀石、蓝铜矿
		少量	水铝英石、锑华、钨钼钙矿、铜铀云母、钼铅矿、白锑矿、红锑矿、硅钙铀矿、黄钾铁钒
		微量	钙华、硅华、铁钼华、锰土

（五）成矿期次和成矿阶段

根据本区地质发展史、矿床的矿石组构和矿物共生组合特征，可将成矿作用过程划分为四个期次：沉积 - 成岩期；变质期；热液期和表生期。其中热液期又可划分为四个成矿阶段：黄铁矿 - 石英阶段；黄铁矿 - 白铁矿 - 石英阶段；辉锑矿 - 硒化物 - 石英 - 重晶石阶段；石英 - 重晶石 - 地开石阶段（表 6-34）。

表 6-34 拉尔玛硒 - 金矿床成矿期次与主要矿物生成顺序

矿物名称	沉积 - 变质期	热液期				表生期
		黄铁矿 - 石英阶段	黄铁矿 - 白铁矿 - 石英阶段	辉锑矿 - 硒化物 - 石英 - 重晶石阶段	石英 - 重晶石 - 地开石阶段	
石英	—	—	—	—	—	
重晶石			—	—	—	
黄铁矿	—	—	—	—	—	
黄铜矿				—	—	
斑铜矿				—	—	
闪锌矿				—	—	
方铅矿				—	—	
磁黄铁矿	—	—	—	—	—	
黝铜矿			—	—	—	
辉锑矿			—	—	—	
雄（雌）黄				—	—	
白铁矿	—	—	—	—		
类石墨、沥青	—					
脆硫锑铜矿			—	—		
方硫镍矿			—	—		
毒砂		—	—	—		
辰砂				—	—	
沥青铀矿				—	—	
自然金	—	—	—	—	—	
灰硒汞矿				—	—	
硒硫锑矿				—	—	
硒硫锑铜矿				—	—	
硒铅矿				—	—	
硒镍矿				—	—	
硒锑矿				—	—	
硫钼矿			—	—	—	
褐铁矿					—	—
地开石				—	—	
水铝英石					—	—
锑华						—
钼华						—
铜次生矿物						—
铀次生矿物						—

三、矿床中硒的分布规律

(一) 矿石中的硒含量

根据对矿床中500余件样品的硒含量测试分析结果，矿石中普遍含有硒的矿化。将辉锑矿-硒化物型矿石（0.0001%～0.002%）的工业品位（中国标准）的上限0.002%（20×10^{-6}）作为该矿床含硒矿石和非矿石划分界限，可统计得到矿床中含硒矿石的平均品位为85.84×10^{-6}，根据中位数法计算得到的平均品位值为60.4×10^{-6}。从含硒矿石的硒含量变化看，硒含量变化范围为20×10^{-6}～312×10^{-6}，硒含量变化系数约为74.4%。典型的硒品位分布范围在20×10^{-6}～40×10^{-6}，占整个硒矿石数量的40%，40×10^{-6}～80×10^{-6}区间的硒矿石占总数的21%，80×10^{-6}～220×10^{-6}区间的硒矿石占总数的31%，220×10^{-6}以上的硒矿石数量很少（图6-46）。

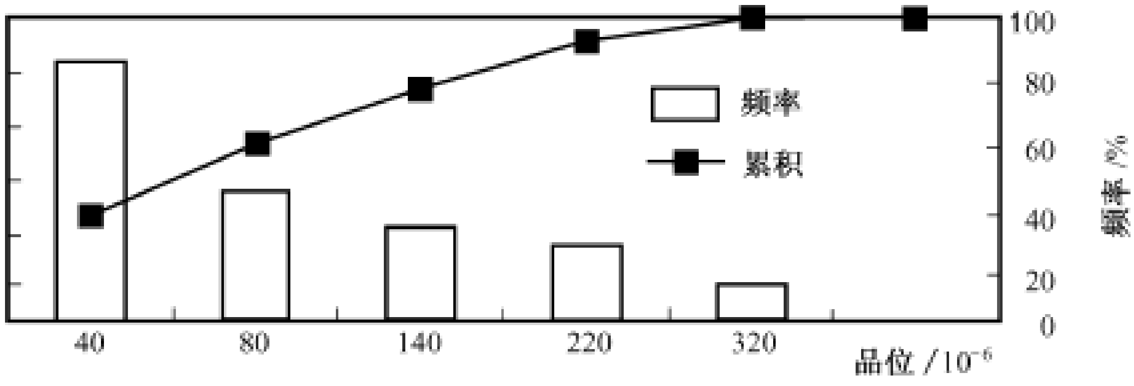


图6-46 含硒矿石硒品位分布特征

针对不同的矿石类型（硅岩型矿石、板岩型矿石、英安玢岩型矿石）统计分析，硅岩型矿石占矿石总数的绝大部分，为81.25%，板岩型矿石约占10.94%，英安玢岩型矿石约占7.81%，由于采集样品的原因，板岩型矿石的数量可能会略微升高。硅岩型矿石品位变化于20.1×10^{-6}～312×10^{-6}，平均品位为89.85×10^{-6}，中值为62.9×10^{-6}，硅岩型矿石硒品位变化与整个矿石类型较为相似。板岩型矿石品位变化于20×10^{-6}～150×10^{-6}，

表6-35 矿床中不同地段Se的含量

采样地点	样品数	变化范围/10^{-6}	平均值/10^{-6}
牙相矿化地段	10	0.52～36.30	10.999
温泉101地质剖面	100	0.20～37.90	4.501
邛莫15线地质剖面	10	1.40～19.50	7.370
邛莫11线探槽及坑道	68	1.10～279.00	39.098
邛莫7线地质剖面	71	1.00～315.98	23.684
拉尔玛137线地质剖面	21	1.75～47.77	10.728
拉尔玛106地质剖面	105	2.50～100.00	17.922
拉尔玛103线地质剖面	114	3.64～1994.00	63.556
邛莫OP_1坑道	12	7.00～315.98	163.982
邛莫ZK3-1钻孔	2	2.10～2.60	2.35
邛莫ZK7-1钻孔	46	3.40～125.00	22.437
邛莫ZK7-2钻孔	39	6.60～232.00	31.097
邛莫ZK7-3钻孔	54	2.90～67.00	12.009

平均品位为 55.08×10^{-6}，中值为 34×10^{-6}，典型品位变化区间为 20×10^{-6}～80×10^{-6} 范围内，板岩型矿石硒品位变化系数较小，为 46.20%。英安玢岩型矿石品位变化范围为 20.7×10^{-6}～84×10^{-6}，平均品位为 39.3×10^{-6}，中值为 26.25×10^{-6}，典型品位变化区间为 20×10^{-6}～40×10^{-6}，品位变化系数为 29.92%。

（二）硒在空间上的分布规律

硒在整个矿床中的分布是极不均匀的。除个别地段外，总体上看，整个矿床表现为西部俄都矿段的硒矿化强度大于东部的邛莫矿段，而金强矿化地段（俄都、邛莫）的硒含量又大于金弱（非）矿化地段（温泉、牙相）。表 6-35 可以看出，俄都矿段和邛莫矿段的硒含量远远大于温泉和牙相等地段的硒含量。

如果以区内已实测的若干条剖面（拉尔玛 106 线、137 线、邛莫 7 线、黄水沟、温泉、牙相）地表样品的硒含量，加上每个样品的平面坐标值，可构筑出矿区平面上的硒分布等值线图。从图6-47可看出，硒在平面上的分布与上面的实测值是一致的，从西向东，硒

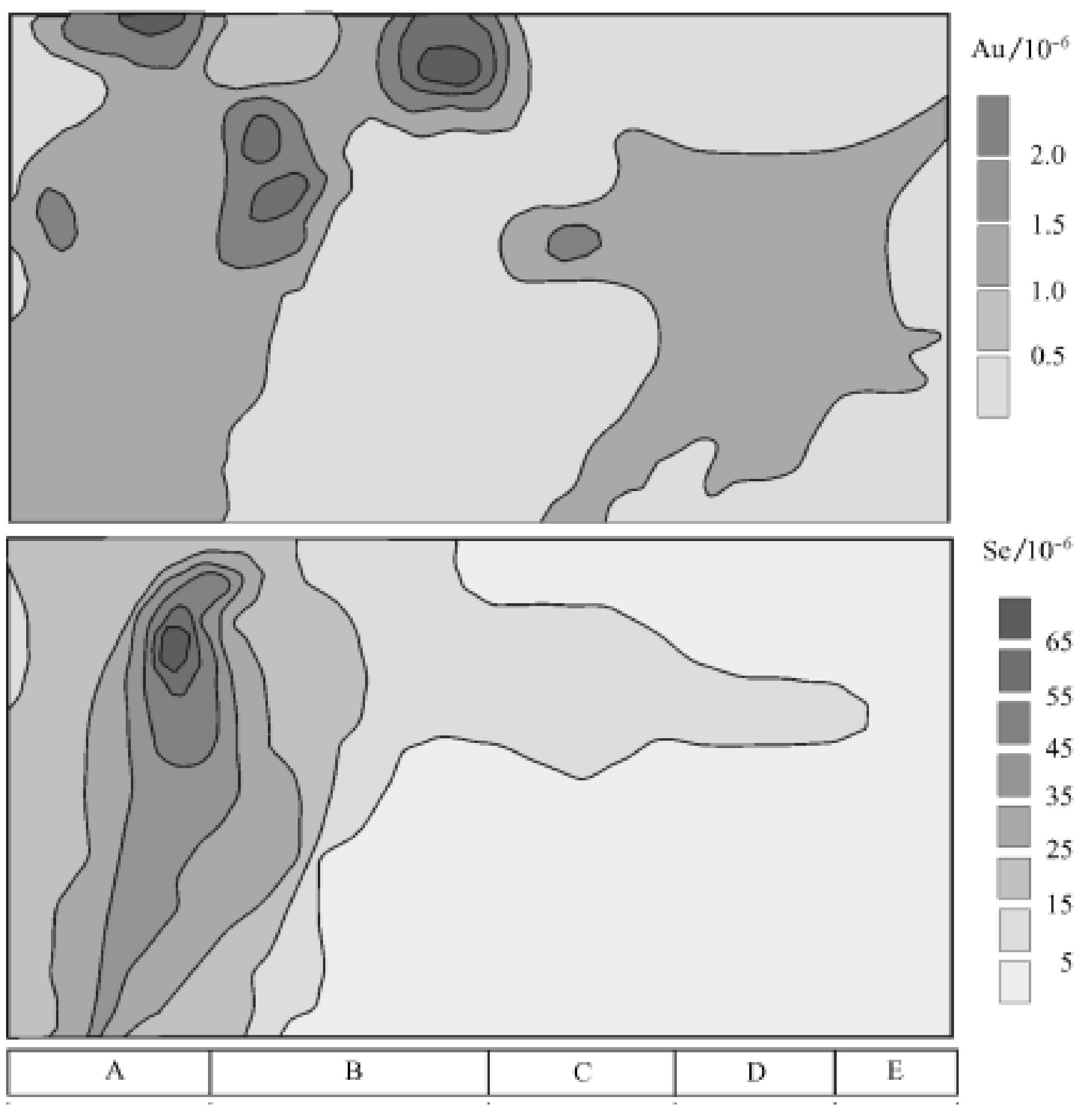


图 6-47　拉尔玛硒 - 金矿床 Se - Au 平面等值线图

A—俄都；B—邛莫；C—510 铀矿；D—温泉；E—牙相

图 6-47 引自刘家军博士论文，1996。

含量依次减少。对比金的等值线图，两者基本重合，即金强矿化地段硒的含量也高。但仔细分析两张图件可以发现，在金和硒强矿化地段的俄都和邛莫地区，两者并非完全重合，在金矿化最强的地段，硒含量并未达到最大值，相反，硒矿化最强的地段，则金矿化相对较弱。

从剖面上看，以俄都矿段 109 线为例，在金强矿化的地段，硒也达到相应的最大值，同时，其它的一些成矿元素，如 U、Sb 等也在同一位置达到最大值（图 6-48）。

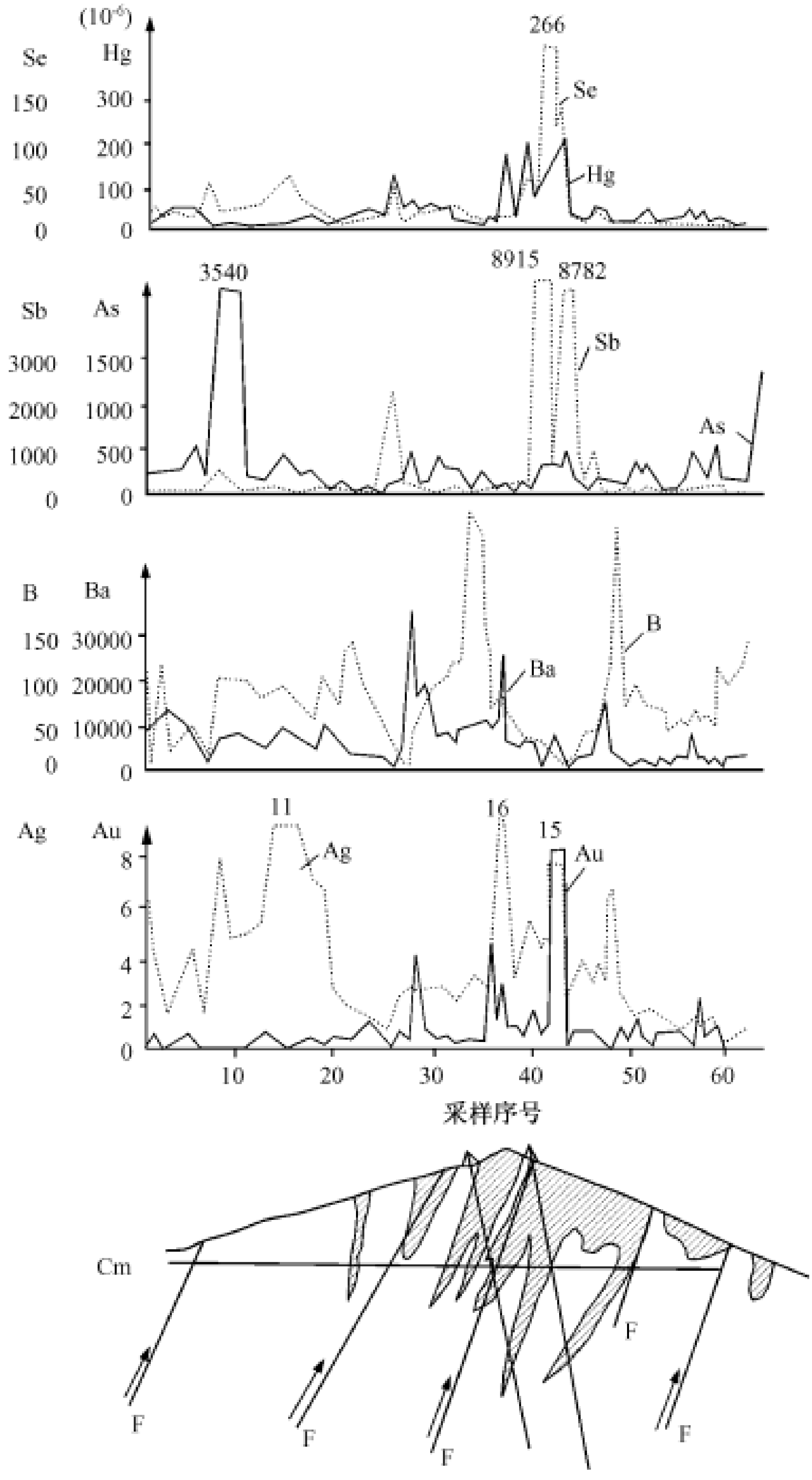


图 6-48　拉尔玛硒 - 金矿床 109 线化学剖面

纵向分析，以邛莫7线剖面为例（图6-49），硒主要在浅部的矿化较强，在深部有一定的矿化，但强度不是很大，矿化主要集中在3650～3800m标高范围内，在3300～3550m范围内有弱的矿化。在剖面的东部，硒的矿化与金的矿化范围基本重合，但在剖面的西部硒有较强的矿化，但金却弱矿化或无矿化。

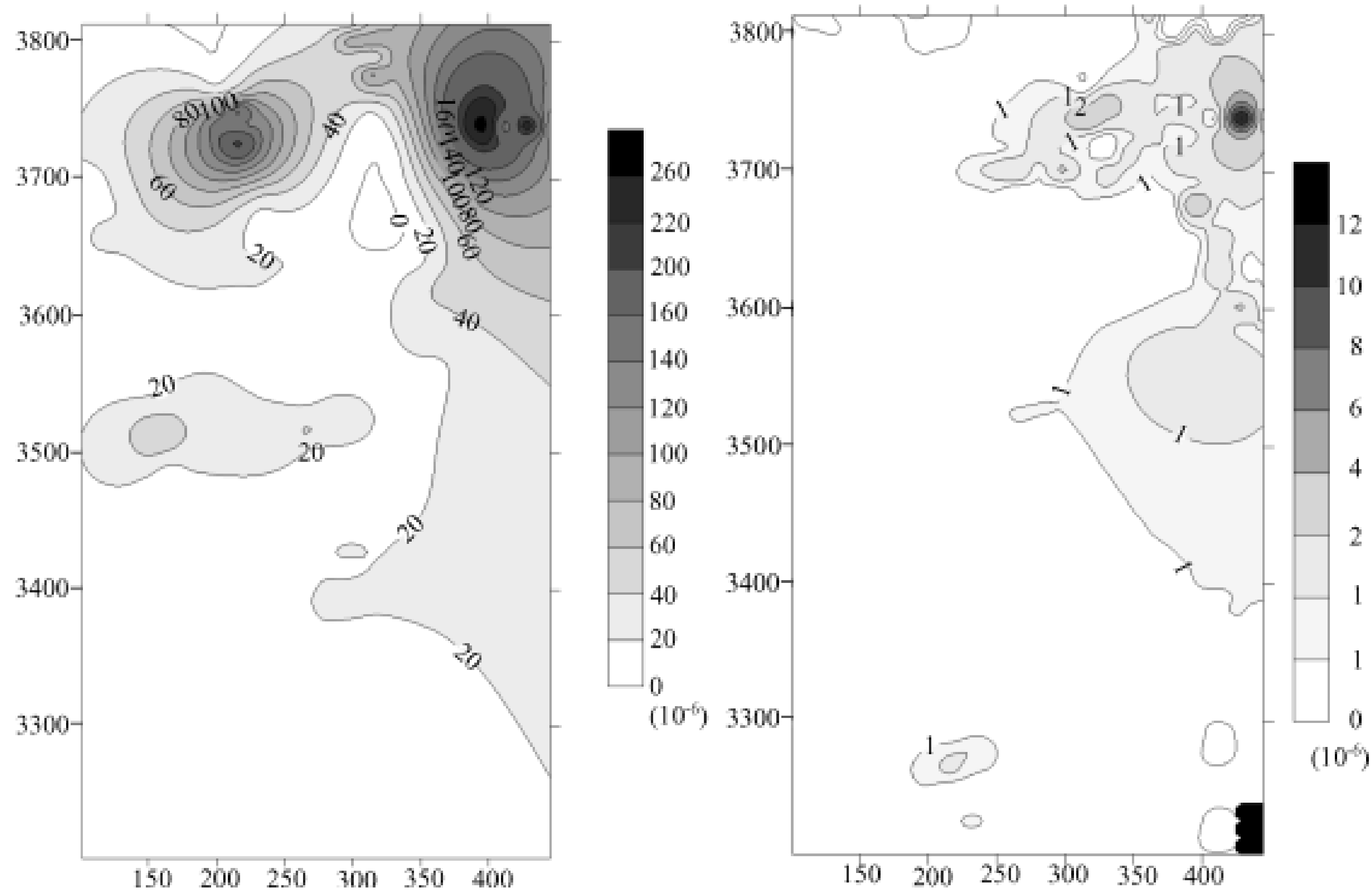


图6-49　拉尔玛硒-金矿床邛莫7线剖面等值线图

从以上的分析可以看出，尽管各种分析均表明金与硒之间有某种紧密的关系，但金和硒之间并不是简单的正相关关系。

(三) 硒与某些成矿元素的关系

拉尔玛硒-金矿床中除金和硒外，尚有多种元素达到综合利用品位，如Cu、Mo、U、Sb等。

Au与Se有一定的相关关系，但并非简单的正相关关系。从硒强矿化地段与金强矿化地段的位置分析，两者有一定的重合，但硒矿化的位置与金矿化的位置还是稍有偏离。目前的元素统计分析（表6-36），高硒矿石（达到综合利用的硒矿石）中金的品位绝大多数均小于1×10^{-6}。可见，金的成矿时间、成矿空间和成矿方式与硒的成矿有一定区别。

表6-36　含硒矿石中元素含量（$w_B/10^{-6}$）

元素	Se	As	Sb	Bi	Hg	B	Ba	Ag	Zn
含量	85.8	1393	110	0.36	9.72	46.0	4085	6.90	418
元素	Ni	Cr	Cu	Pb	U	Au	W	Mo	V
含量	146	209	501	39.3	45.1	0.907	22.4	8.61	192

硒矿石中 U 的含量较低，只有 45.08×10^{-6}，尽管拉尔玛矿区范围内存在有很普遍的铀矿化，邛莫矿段甚至已单独圈出铀矿体，但看来铀和硒的富集方式是不同的。

铜的含量在硒矿石中较高，达到 0.5%，同时砷和锑的含量在硒矿石中也高，可能与硒以类质同象赋存在砷黝铜矿和辉锑矿中有关，甚至可以形成硒锑矿。

钡的含量很高，这可能与后期形成的硒矿物和含硒辉锑矿主要赋存在晚期形成的重晶石脉中有关。其它的成矿元素，如 W、Mo、V 等在硒矿石中含量均低，不具工业意义。

矿石中还检出一定量的分散元素 Te 和 Tl。矿石中 Tl 含量 $0.12\sim86.4\times10^{-6}$，平均 1.62～6.88ppm，Te 含量 $0.15\sim1.98\times10^{-6}$，平均 $0.31\sim0.72\times10^{-6}$。可见矿石中含 Te 和 Tl 较低，不具工业意义。同时，矿石中未见 Tl 和 Te 的独立矿物，推测以类质同象混于硫化物中。

矿石中铂族元素含量总的偏低，但其中的 Pt（$0\sim113\times10^{-6}$）、Pd（$0\sim24\times10^{-6}$）、Os（$0\sim9\times10^{-6}$）略具异常。各类矿石比较，以硅质岩型矿石含量较高。

四、硒的矿物学

硒矿物的大量产出是本矿床的一大特色。主要的硒矿物有灰硒汞矿，次要的有硒硫锑矿、硒硫锑铜矿、白硒铁矿，少量的有灰硒铅矿、硒锑矿、硒镍矿、硒铜矿。矿物组合中，金与硒矿物、辉锑矿、重晶石等常共生在一起，金的主要沉淀阶段以硒矿物的大量出现和硫化物的大量减少为特征。金与硒矿物虽然在同一阶段出现，但两者是分离的，并未形成硒 - 金化合物。

（一）主要硒矿物特征

(1) 灰硒汞矿：矿石中常见，灰硒汞矿在硅质岩或重晶石脉中呈浸染状产出，少数呈细脉产出。粒度为 0.01～0.5mm，一般 0.02～0.05mm。常与其它硒矿物（硒锑矿、硒硫锑矿等）、自然金（连生金或包体金）、辉锑矿、黄铁矿、雄（雌）黄紧密共生。灰硒汞矿在镜下呈浅灰白色，均质，无内反射。经显微硬度计测试，其硬度变化范围为 VHN50 = $32\sim55kg/mm^2$，平均为 $38.94kg/mm^2$，相当于摩氏硬度 2.5。

电子探针分析表明，灰硒汞矿中 Hg 的含量范围为 66.40%～74.93%，平均 70.14%；Se 的变化范围在 19.89%～32.61%，平均 27.21%；S 的变化范围在 0～4.96%，平均 1.62%。对比灰硒汞矿的理论值（Hg 71.70%，Se 28.30%），本区产出的灰硒汞矿中 Hg 和 Se 的测试值均低于理论值，主要的原因在于本区的灰硒汞矿中含有较多的杂质，如已提到的 S 可部分取代灰硒汞矿中的硒，另外在灰硒汞矿中也测出了其它一些元素，如 Au 1.27%（13 件样品平均值），Te 0.44%（13 件样品平均值），其它还测出了微量的 As、Fe、Zn、In、Cd、Cu、Sb、Bi 等。

根据灰硒汞矿的粉晶分析，计算其晶胞参数为 $a = 0.60794nm$，略小于人工合成灰硒汞矿的晶胞参数（$a = 0.6085nm$），主要可能是 S 以类质同象取代灰硒汞矿中的 Se，而 S^{2-} 的离子半径小于 Se^{2-}，故导致了本区灰硒汞矿的晶胞参数小于人工合成灰硒汞矿的参数值。

灰硒汞矿的 X - 射线扫描图像表明，Se 与 Hg 两元素在矿物中呈均匀分布状态。

(2) 硒硫锑矿：呈浸染状、细脉状、放射状产于硅岩建造中的石英 - 重晶石脉中，与

部分数据引自刘家军博士论文（1996）。

灰硒汞矿、灰硒铅矿、自然金等紧密共生，粒度一般为0.01～0.5mm。硒硫锑矿在镜下呈灰白色—亮灰白，有明显的双反射及非均质性。利用显微硬度计测试其硬度值为68.25～128.0kg/mm^2。

硒硫锑矿的电子探针分析为：S 11.86%～23.71%（平均18.17%），Sb 59.75%～68.52%（64.68%），Se 6.88%～27.50%（16.78%），Hg 0.02%～0.44%（0.26%）。除上述元素外，在矿物也含有较高的Au、As、W、Zn、Cr等。

(3) 硒硫锑铜矿：多见于硅岩建造的石英-重晶石脉中，与灰硒汞矿、硒硫锑矿等共生。反光显微镜下反射色为棕色，弱双反射现象，弱非均质性。

电子探针分析结果为：Sb 23.12%～30.88%（平均26.36%），Cu 30.94%～39.05%（37.2%），Se 5.11%～9.57%（7.73%），S 23.65%～29.13%（25.7%），还含有微量的Hg、As、Ag、Zn等。

(4) 硒锑矿：矿石中少见，与其共生的硒矿物主要有灰硒汞矿、灰硒铅矿等。粒度极小。反射色呈亮白色，有明显的非均质性和双反射现象。

电子探针分析结果为：S 1.99%～5.12%（平均2.96%），Se 43.04%～46.86%（45.35%），Sb 48.94%～50.16%（49.44%），Hg 1.88%～3.69%（2.7%）。

(5) 灰硒铅矿：矿石中少见，与其共生的矿物主要有灰硒汞矿、硒锑矿、黄铁矿、黝铜矿族等。粒度一般为0.05～0.1mm。反射色呈淡黄色。电子探针分析结果为：Pb 77.83%，Se 16.79%，S 4.97%，Hg 0.40%。

(二) 其它含硒矿物特征

(1) 黄铁矿：沉积成岩期和变质期形成的黄铁矿，含量可达1%～5%。沉积期的黄铁矿多呈浸染状、层纹状、条带状和残余草莓状产出，粒度一般为0.01～1mm。热液期黄铁矿在矿石中含量可达5%～10%，主要分布在含金石英脉或石英脉-重晶石脉的内部或边缘，粒径为0.018～0.27mm，可与自然金伴生，但多不镶嵌。无论是沉积期还是热液期的黄铁矿均含有一定量的硒，是矿床中主要的含硒矿物（表6-37）。

表6-37　黄铁矿的化学成分分析

矿段	样数	Fe/%	S/%	Se/10^{-6}	Au/10^{-6}	As/10^{-6}	Co/10^{-6}	Ni/10^{-6}
俄都	7	45.58	50.46	94	1.86	395	124	620
邛莫	2	42.06	48.30	256	26.50	1300	110	795
牙相	3	44.34	44.28	243	0.433		69	497
俄都	7	Cu/10^{-6}	Te/10^{-6}	Zn/10^{-6}	Sb/10^{-6}	Pb/10^{-6}	Ag/10^{-6}	
邛莫	2	478	1600	574	5479	234	11.97	
牙相	3	915	26.5	1400	1000	170	35.5	

（据毛裕年，1992）

(2) 辉锑矿：分布较广，呈细脉-网脉状产出，在镜下常可看到与硒矿物紧密共生赋存在石英-重晶石脉中。粒度一般为0.01～0.1mm，大者可达到1cm左右。根据辉锑矿中的硒含量可划分为低硒辉锑矿（正常）和含硒辉锑矿（高硒），具体的数值见表6-38。

表 6-38 辉锑矿的电子探针分析数据（w_B/%）

矿物	样品数	Sb	S	Se
低硒辉锑矿	6	71.37	26.41	0.67
含硒辉锑矿	3	68.27	22.96	9.06

（据毛裕年，1992）

(3) 黝铜矿：分布较普遍，多呈他形粒状，一般为 0.1～0.2mm。常与黄铁矿、灰硒汞矿、硒铅矿等共生。黝铜矿的化学组成较为复杂，多数为砷黝铜矿和黝铜矿间的类质同象变种矿物，普遍含 Fe、Zn，部分含 Se、Pb，硒含量较高者，形成特殊的硒黝铜矿。常见含硒黝铜矿的电子探针分析见表 6-39。

表 6-39 黝铜矿的电子探针分析数据（w_B/%）

矿物	样数	Se	S	Sb	Cu	As	Zn	Fe	Ni
锌砷黝铜矿	3	1.44	27.24	0.065	40.95	19.80	10.81	0.235	0.07
锌铁锑砷黝铜矿	1	0.6	22.63	12.07	29.01	18.30	6.47	7.60	0.21
锌锑砷黝铜矿	1	0.8	24.68	15.57	36.69	9.78	9.29		0.14
硒黝铜矿	3	8.603	22.97	25.15	37.67	1.08	0.28	0.02	0.02
矿物	样数	Au	Ag	Te	Mn	Co	Pb	Hg	Bi
锌砷黝铜矿	3				0.05				
锌铁锑砷黝铜矿	1	2.85	0.08		0.10	0.08			
锌锑砷黝铜矿	1	2.16		0.55	0.16	0.07			
硒黝铜矿	3		0.003		0.003	0.015	0.394	0.525	0.206

（据毛裕年，1992）

（三）硒矿物形成的环境

1. 成矿流体的物理化学性质

根据目前的研究，矿床的形成经历了沉积到改造的不同期次，总体上划分可分为喷流沉积 - 变质期、成矿期和表生期。其中成矿期又可划分为黄铁矿 - 石英阶段、黄铁矿 - 白铁矿 - 石英阶段、辉锑矿 - 硒化物 - 石英 - 重晶石阶段、石英 - 重晶石 - 迪开石阶段。成矿流体在不同阶段的演化是不同的。矿床中石英和重晶石矿物流体包裹体的均一法温度测定结果表明，热液成矿期的温度多在 300℃以下，除第一阶段外，第二到第四阶段的平均温度为 242℃，197℃，158℃，可见真正的成矿作用多在中一低温范围中进行。其中，硒矿物的形成温度在 200℃左右，主要在低温范畴。矿床主成矿期流体的盐度为 7.5%～8.3 wt%NaCl，属中 - 低盐度，成矿压力约为 150×10^5～250×10^5 Pa。根据流体成分可计算出其它的一些物理化学参数（表 6-40）。

表 6-40　各阶段成矿流体中某些物理化学参数

阶段	矿物	pH	EH	$\lg f(S_2)$	$\lg f(O_2)$
变质期	石英	6.32	-0.656		-30.346
成矿第一阶段	石英	5.88	-0.537	-9.1～-10.5	-40.169
成矿第二、三阶段	石英	5.24	-0.478	-8.5～-11.5	-38.095
	重晶石	4.63	-0.438	-8.5～-11.5	-36.877
成矿第四阶段	石英	5.08	-0.531	-11.20～-11.54	-41.363
	重晶石	4.83	-0.517	-11.20～-11.54	-39.062
成矿后期	石英	5.74	-0.582		-29.378

注：数据引自刘家军博士论文（1996）。

2. 热力学计算及演化

(1) $\lg f(Se_2)$ - $\lg f(S_2)$

在以往对含硒矿物矿床的成矿物理化学参数的计算中，$f(Se_2)$ 很少被考虑。一方面归咎于矿床中硒矿物或硒矿物组合很稀少，并未引起研究者的重视；另一方面可能是硒矿物的热力学数据很不完全。事实上，$f(Se_2)$ 对硒化物的形成起了至关重要的控制作用。Afifi（1988a，1988b）在讨论碲化物组合时首先引入了 $f(Te_2)$ 的概念及计算方法，Simon（1996，1997）在收集了可能得到的硒化物数据的基础上按照 Afifi 的方法引入了 $f(Se_2)$ 的计算方法，并作了更深入的探讨。因此，$f(Se_2)$ 的引入为硒矿物的形成和矿物的共生组合提供了理论依据。

在拉尔玛硒-金矿床中，硒矿物的大量产出主要出现在成矿第三阶段，在这一阶段，硒锑矿和辉锑矿组成了共生的矿物对。可根据这两者的组合计算硒矿物形成时 $f(Se_2)$ 的范围。硒锑矿和辉锑矿的反应式可表示为：

$$Sb_2S_3 + Se_2(g) = Sb_2Se_3 + S_2(g)$$

根据热力学公式：$\lg K = -\Delta G^0/(2.303RT)$，可计算出不同温度和硫逸度条件下的 $f(S_2)$范围。根据矿床实际，硒矿物的主要形成阶段温度为 200℃，硫逸度为 -8.5～-11.5，计算出 200℃时 $f(Se_2)$ 为 -8.05～-11.05。

同样的道理，根据矿床中常见的硒矿物可构造出 $\lg f(Se_2)$ - $\lg f(S_2)$ 相图。图 6-50 为 200℃时 $\lg f(Se_2)$ - $\lg f(S_2)$ 相图，文中所涉及的有关反应的平衡常数，可从图中可以看出，对于没有对应的硫化物的硒化物而言，如硒金矿，它的方程式为：

$$\lg f(Se_2) = C$$

其中 C 为常数，在图上表现为一条平行于横坐标的直线，即没有相对应硫化物的硒化物与 $\lg f(S_2)$ 无关，而只与 $f(Se_2)$ 有关。对于有相应硫化物的硒化物而言，它的表达式为：

$$\lg f(Se_2) = a\lg f(S_2) + b\ (a\text{ 为斜率，}b\text{ 为截距})$$

可见，当 $f(S_2)$ 一定时，高的 $f(Se_2)$ 有利于硒矿物的形成，换句话说，高的 $f(Se_2)/f(S_2)$ 有利于硒矿物的形成。同时，根据前面计算的硒矿物形成时 $f(Se_2)$ 和 $f(S_2)$范围投影到图中，阴影部分包含的硒矿物主要是灰硒汞矿、灰硒铅矿、硒锑矿、硒镍矿和白硒铁矿。除灰硒铅矿，灰硒汞矿占据的面积最大，这与矿床中灰硒汞矿的含量最

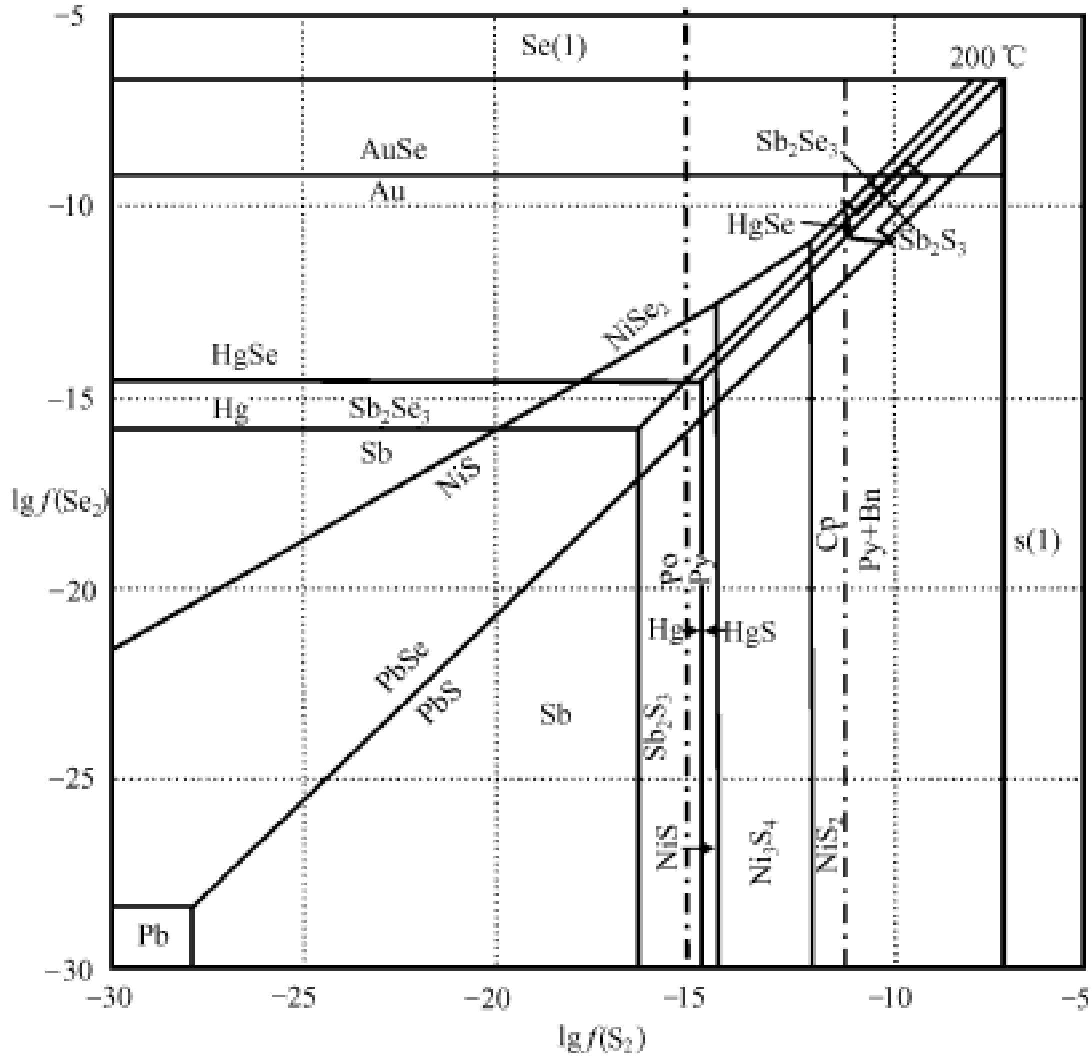


图 6-50　lg *f*（Se_2）-lg *f*（S_2）相图

（阴影区域为拉尔玛矿床 *f*（Se_2）与 *f*（S_2）范围，箭头为演化方向）

表 6-41　有关化学反应的平衡常数（200℃）

序号	反　　应	lg *K*
1	$2Au + Se_2(g) = 2AuSe$	8.138
2	$2Hg + Se_2(g) = 2HgSe$	14.818
3	$2Pb + Se_2(g) = 2PbSe$	28.562
4	$4Sb + 3Se_2(g) = 2Sb_2Se_3$	16.189
5	$2HgS + Se_2(g) = 2HgSe + S_2(g)$	0.035
6	$2PbS + Se_2(g) = 2PbSe + S_2(g)$	1.704
7	$2Sb_2S_3 + 3Se_2(g) = 2Sb_2Se_3 + 3S_2(g)$	-1.36
8	$2NiS + 2Se_2(g) = 2NiSe_2 + S_2(g)$	11.519
9	$Ni_3S_4 + 3Se_2(g) = 3NiSe_2 + 2S_2(g)$	10.355
10	$NiS_2 + Se_2(g) = NiSe_2 + S_2(g)$	-0.572
11	$H_2Se(aq) = HSe^- + H^+$	-4.4
12	$0.667HSe^- + O_2 = 0.667SeO_3^{2-} + 0.667H^+$	24.841
13	$0.667HSe^- + O_2(g) = 0.667HSeO_3^-$	30.329
14	$HSeO_3^- = SeO_3^{2-} + H^+$	-8.227
15	$HSe^- = Se^{2-} + H^+$	-12.01
16	$H_2SeO_3(aq) = HSeO_3^- + H^+$	-4.7

注：数据引自文献 Simon and Essene，1996；Simon et al.，1997；Johnson et al.，1992；McPhail，1995 **或用** SUPCRT92 **软件计算。**

多是一致的。尽管图中阴影区域中灰硒铅矿的形成范围很广，但灰硒铅矿在矿床中却很稀少，原因可能是成矿流体中 Pb^{2+} 的含量很少，这可以从矿床中很少发现方铅矿得到证明。由于在矿床中很少发现方铅矿，因此硒矿物大致沿着 PbSe-PbS 等温线的上部向 $f(S_2)$ 和 $f(Se_2)$ 减小的方向演化（图中箭头方向），但 $f(Se_2)$ 减少的程度小于 $f(S_2)$ 减少的程度，同时由于 $f(O_2)$ 的控制，成矿晚期 $f(Se_2)$ 相对 $f(S_2)$ 而言应占优势。目前在自然界中尚未发现硒金矿的存在，从本矿床看，$f(Se_2)$ 的上限基本与 AuSe-Au 等温线重合，在这种条件下形成硒金矿是很困难的，而完全以自然金的形式存在，不过在自然金有少量硒的存在也暗示了硒的逸度曾经高于 AuSe-Au 等温线的逸度。

(2) lg $f(Se_2)$ - T

图 6-51 构造了 $f(Se_2)$ 与温度（T）的图解。图中可以看出，在相同的 $f(Se_2)$ 条件下，低温对形成硒化物有利，而在温度较高的条件下，要形成硒化物则需要更高的 $f(Se_2)$，显然要使流体中具有更高的 $f(Se_2)$ 相对较为困难，这也解释了为什么硒化物主要出现在浅成低温热液矿床或成矿的中晚阶段。具体到拉尔玛矿床，硒矿物的形成主要在 200℃以下。

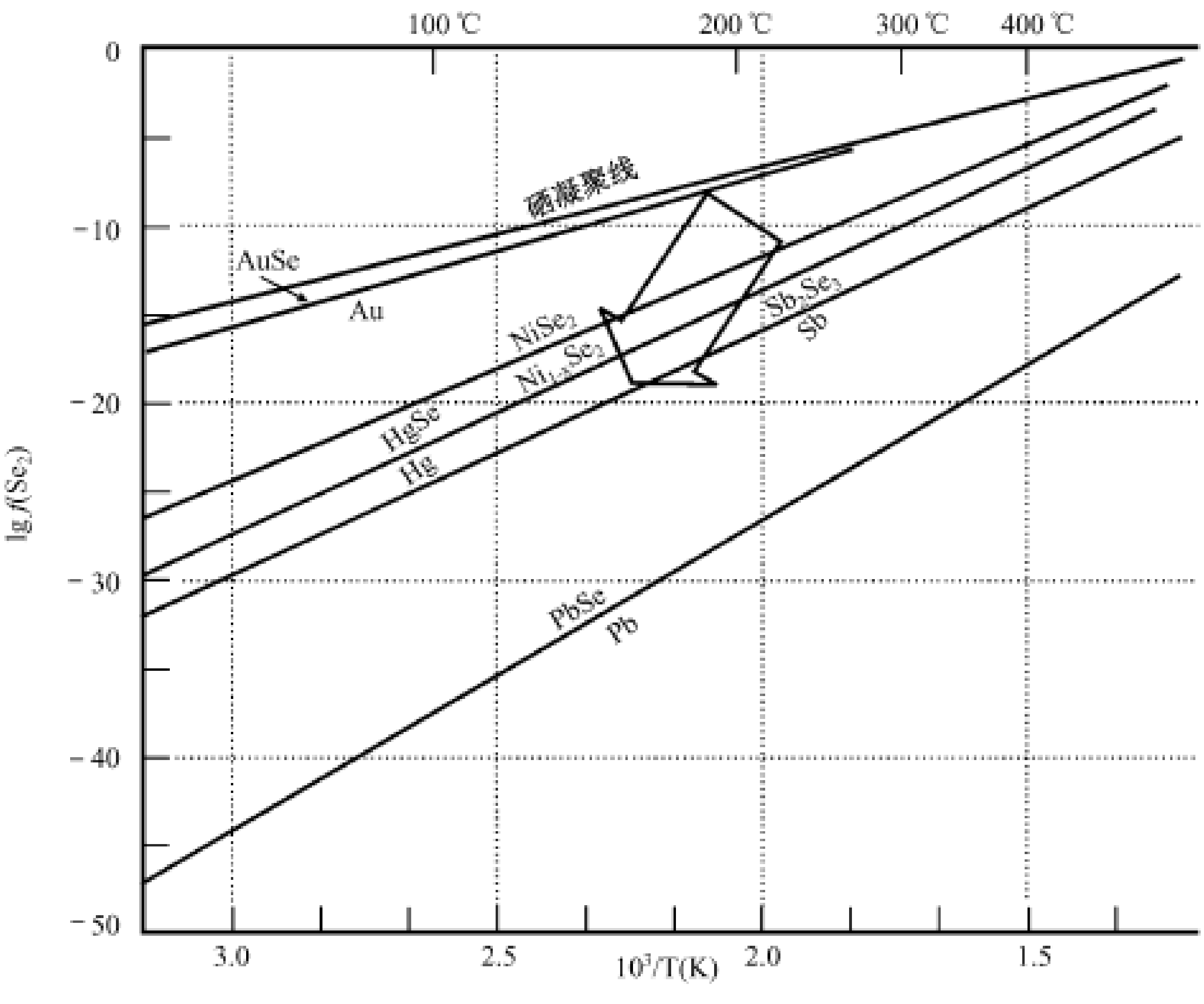


图 6-51 lg$f(Se_2)$ - T 相图

(3) lg$f(O_2)$ -pH

氧逸度 $f(O_2)$ 和 pH 值对硒化物形成的控制可能主要表现在氧逸度 - pH 对成矿溶液中硒和硫的水合物离子种稳定场的控制。根据热力学计算可构造不同温度条件下的 $f(O_2)$ - pH 相图，图 6-52 为 200℃时的 $f(O_2)$ - pH 相图。可以看出 HSe^- 的稳定范围远大于 HS^- 的稳定范围。当成矿流体向相对氧化的条件转化时，HS^- 很容易氧化成 SO_4^{2-}，如果溶液中

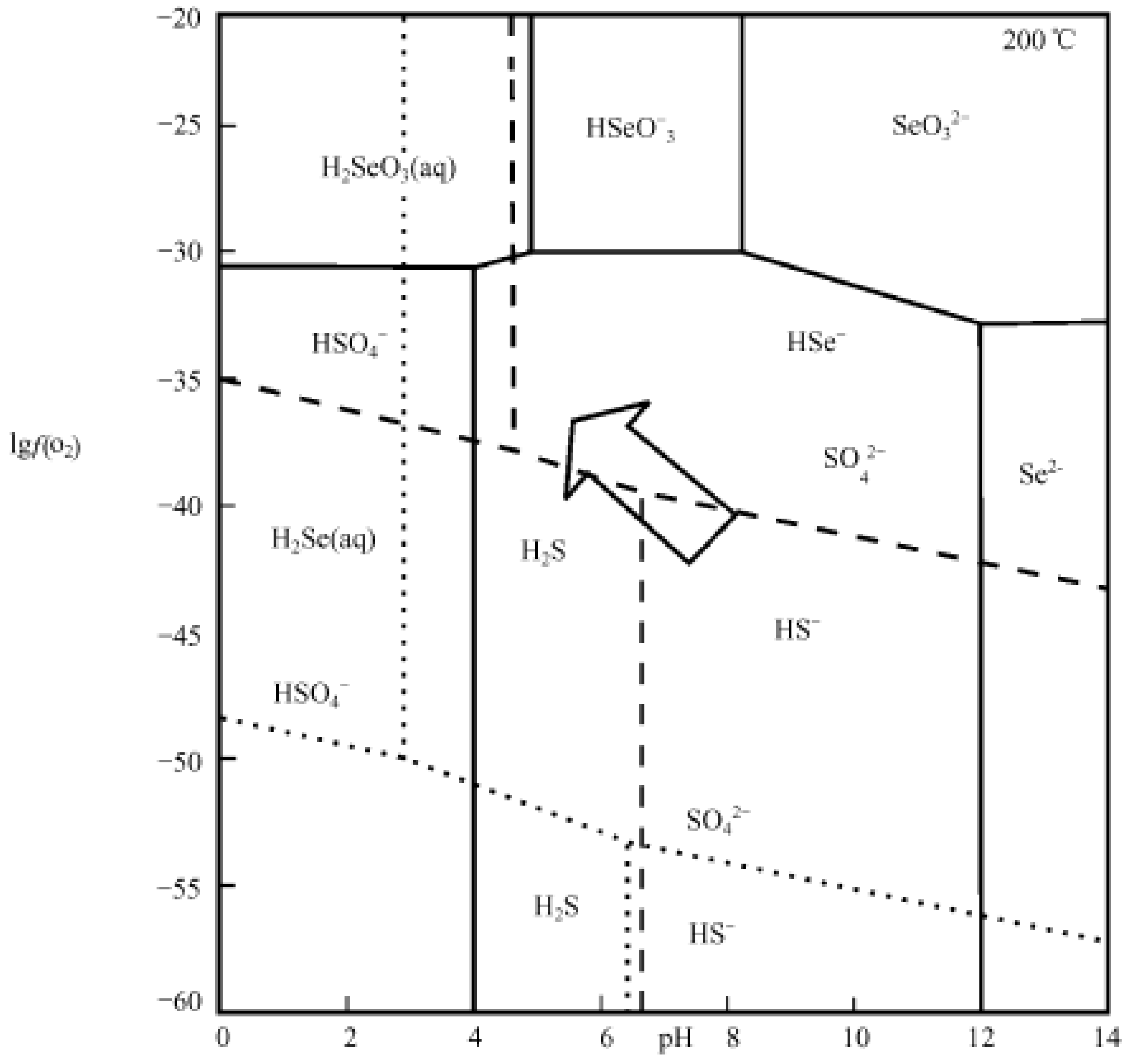


图 6-52　lg$f$（O_2）-pH 相图

（图中实线范围为 200℃时硒的水合物离子种，短划线为 200℃时硫的水合物离子种，点线为 100℃时硫的水合物离子种，箭头视演化方向，热力学数据引自 Simon，1997；Johnson，1992；McPhail，1995 或用 SUPCRT92 软件计算）

Ba^{2+} 含量高时，可结合成 $BaSO_4$而沉淀下来，拉尔玛矿床中广泛发育的重晶石脉可以作为佐证。HS^- 由于氧化作用被大量消耗，而 HSe^- 则因为相对宽的稳定场而继续保留在溶液中，相应的提高了溶液中 HSe^- 的浓度，同时根据热力学计算，当成矿流体向低温条件件演化时，HS^- 被氧化成 SO_4^{2-} 的氧逸度条件更低（图中点线为 100 ℃时硫的水合物离子种稳定场）。因此，相对高的氧逸度对形成硒化物是有利的，同时，略为中—酸性的条件对形成硒化物也是有利的。

3. 硫和有机碳含量

（1）含量。热力学的计算表明，低的硫逸度有利于硒矿物的形成，但在实际应用中由于测试手段和样品的原因，很难在实际中用一个定量的指标描述硒矿物出现的几率。由于硫逸度在宏观上表现为矿石中的硫含量 ，因此我们试图用矿石中硫的含量预测硒矿物出现的几率。大量测试数据资料表明当硫含量小于 0.5%，而且硒含量大于 10×10^{-6}，硒矿物出现的几率最大（图 6-53）。这一指标可以用作宏观上判断硒矿物出现的标准。

（2）有机碳含量。有机碳的含量似乎与硒矿物的形成没有直接的联系。但是考虑到拉尔玛硒 - 金矿床中硒的有机成矿作用十分明显。根据我们的实验结果，在矿石中硒的有机

硫指低价硫，而非高价硫。

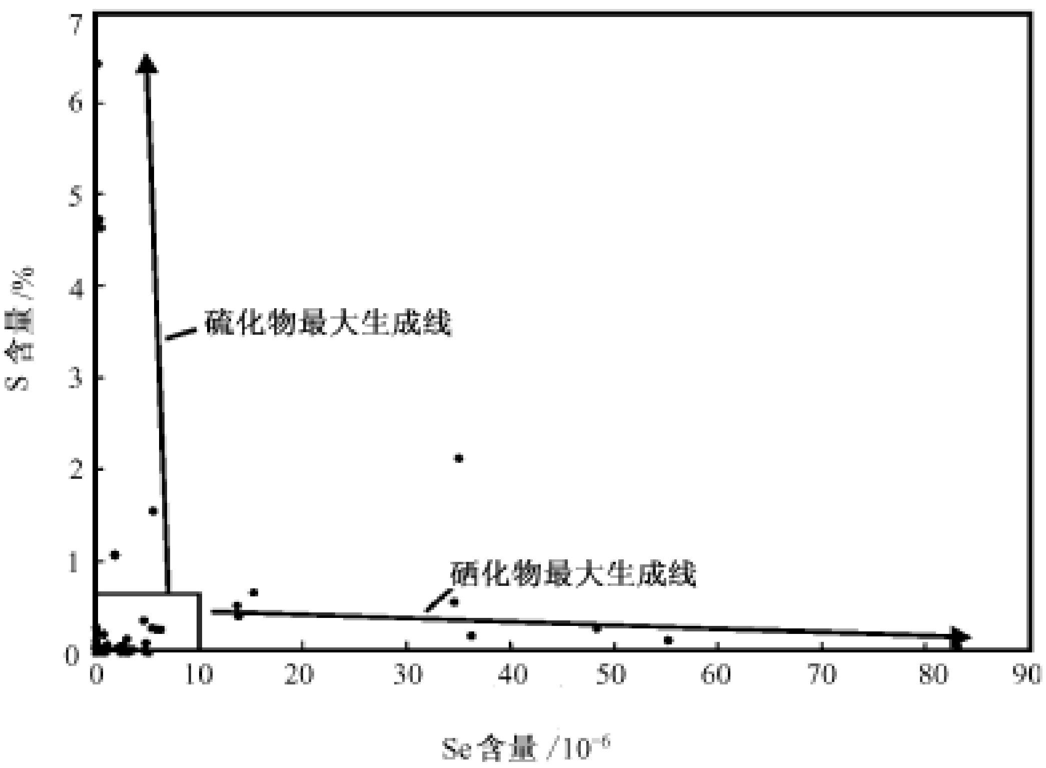


图 6-53 Se-S 相关点群图

结合态百分比为 32.52%～83.52%，**平均** 62.97%，**因此在矿床中硒主要还是以有机结合的方式存在。后期改造作用中，成矿流体淋滤和萃取了地层中的硒，成矿流体中的硒首先会选择与有机质结合，从而降低流体中硒的浓度，由此可以认为高的有机碳含量对形成硒矿物不利。但在成矿演化过程中，伴随改造作用的进行和热演化程度的增高，有机质由于热作用而大量损耗，成矿早—中期时结合在有机质中的硒会随着热演化的加强而重新解析出来增高溶液中硒的浓度，这种条件可能更有利于硒矿物的形成，而且一般形成在改造作用和热演化的晚期。这与拉尔玛矿床中的实际情况是一致的。统计结果表明当矿石中有机碳含量小于** 1.5%，**并且硒含量大于** 10×10^{-6}**时出现硒矿物的几率最高**（图 6-54）。

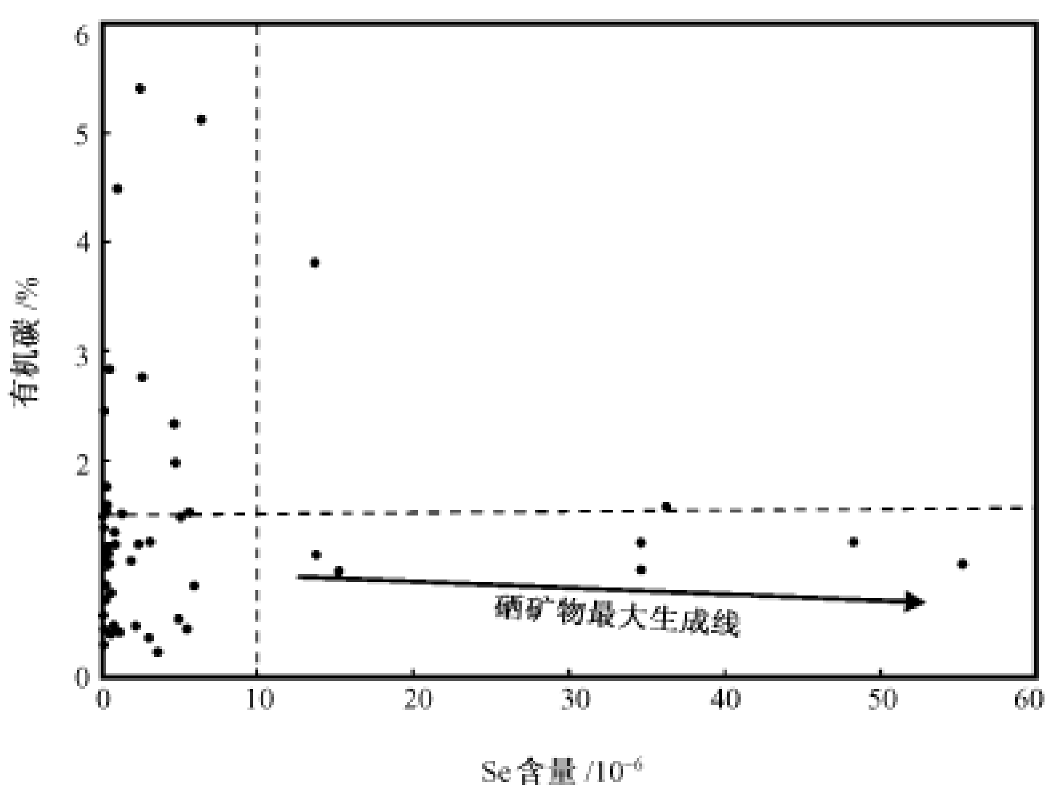


图 6-54 Se-有机碳相关点群图

五、硒的赋存状态

资料显示，硒在地质演化过程中具有明显的与有机质结合的趋势，这不仅表现在硒可以在不同类型的有机质中富集，而且还表现在有机质演化的不同阶段和不同产物中硒均可以发生富集。硒广泛分布在金属矿床的有机质中，而干酪根是沉积有机质的重要组成部分，约占沉积有机质的95%左右，在黑色岩系中这一比率可能更高（傅家谟，1995）。作为有机质演化的固体残留产物，成熟和过成熟干酪根中的硒含量是了解有机质演化过程中硒的有机亲合性的重要部分。因此，除了硒的独立矿物和类质同象形式外，硒的有机赋存状态可能也是一种重要的硒的赋存形式。

（一）元素的有机/无机结合态研究

1. 实验方法

样品进行实验以前，我们作如下假设：①干酪根均匀地分布在黑色岩系中；②金属元素均匀地分布在干酪根中，干酪根的内部每一个质量单元代表整个干酪根的分布情况。

将样品除去风化表面，用蒸馏水除污后粉碎至200目以下。干燥后先用 $CHCl_3$ 在索氏抽提器中抽提出可溶有机质，抽提后的样品先用 HF - HCl 除去大部分的硅酸盐和碳酸盐矿物，得到干酪根和硫化物（主要是黄铁矿），然后用 $CHBr_3$ 进行重液分离，得到初制的干酪根。在对干酪根进行元素分析时，必须使用提纯的干酪根，一般纯度至少在98%以上。常用的提纯方法包括重液分离、化学方法（常用 HNO_3 氧化或还原剂还原）（傅家谟，1995），由于考虑到：①矿石中的硫化物含量很低（矿石光片在镜下只能找到很少的硫化物，同时矿石中硫的含量很低，一般不大于0.5%）；②硒是一种挥发性很强的元素，氧化或还原都易造成它的逸失，故本实验在将样品充分磨细的条件下，用重液 $CHBr_3$ 反复处理3次，得到的干酪根制成光片后在镜下观察，如果见不到硫化物的存在，可认为干酪根的纯度符合测试要求，否则按上述步骤反复处理。

2. 分析结果

将提纯的干酪根作元素分析。微量元素在中国科学院地球化学研究所的 Finnigan MAT 公司 ELEMENT型高分辨率等离子质谱仪（ICP - MS）上进行测试，金用原子吸收法测定，硒用原子荧光法测定，有机碳用差量法测定。测试结果见表6-42。

3. 元素的有机/无机结合态

同原岩（矿）相比，干酪根中元素的分布有如下特征（图6-55）：

(1) Se 是所有元素中富集系数 最高的元素（50.3～64.0），平均55.7；

(2) 除 Se 外，富集系数大于10的元素有 Ni（6.5～53.1）和 Ba（0.02～32.9），其中 Ba 的富集系数变化较大，低的富集系数可能主要归咎于成矿中晚期 Ba 主要以重晶石的形式存在；

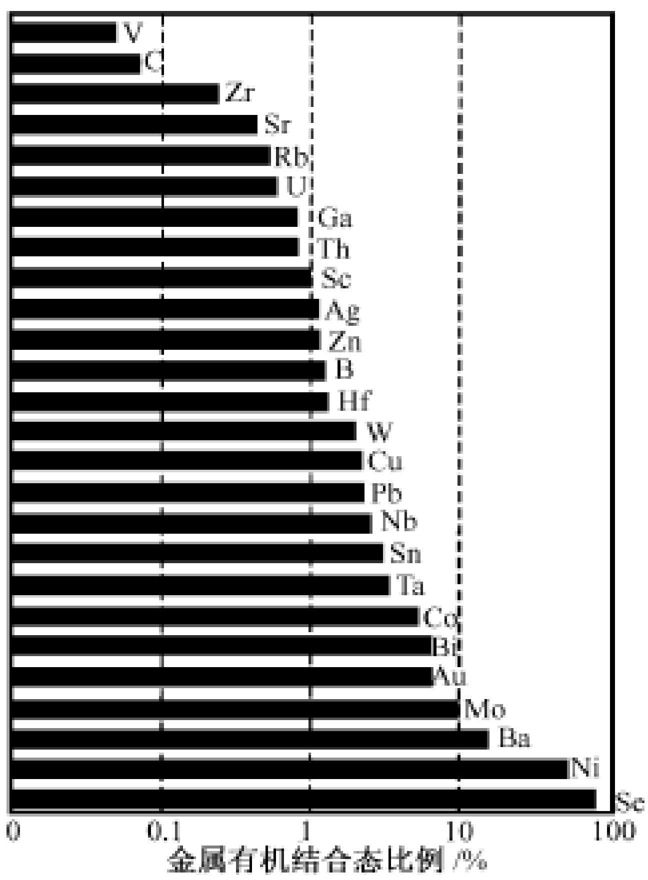


图6-55　金属元素的富集系数

富集系数 = 干酪根中硒含量/岩（矿）石中硒含量。

表 6-42　拉尔玛硒—金矿床岩（矿）石和干酪根微量元素测试结果（$w_B/10^{-6}$）

元素	岩（矿）石			干酪根		
	L-1-1	L-4	L-3	L-1-1	L-4	L-3
B	0.70	1.15	nd	0.41	1.21	nd
Sc	1.16	0.84	0.58	0.15	0.29	1.03
V	576.1	469.4	855	25.2	12.5	31.2
Cr	171	141	264	9.16	8.97	8.77
Co	0.85	0.24	0.35	5.39	0.45	1.27
Ni	50.5	1.14	5.46	328	56.2	290
Cu	245	61.7	24	343	32.3	72.7
Zn	104	16.3	nd	47.7	17.2	nd
Ga	1.95	1.75	5.64	2.11	0.96	nd
Rb	5.11	4.21	10.4	0.36	3.75	0.43
Sr	51.6	35.9	149	6.03	21.9	21.3
Zr	27.1	22.2	46.3	6.88	4.57	1.97
Nb	0.64	0.61	2.25	1.84	1.30	0.57
Mo	34.5	29.5	12.5	399	35.2	127
Ag	15.7	21.2	nd	20.7	7.97	nd
Sn	1.71	3.23	1.04	3.64	1.86	4.45
Ba	3503	7100	1966	73.2	18148	64669
Hf	0.28	0.26	0.92	0.30	0.35	0.23
Ta	0.04	0.03	0.08	0.09	0.12	0.06
W	2.46	1.36	9.24	6.97	1.66	2.65
Pb	6.54	2.98	nd	10.23	4.75	nd
Bi	0.10	0.01	nd	0.21	0.06	nd
Th	0.72	0.83	0.87	0.33	0.37	0.73
U	30.8	20.3	35.7	7.44	10.5	17.7
Au	0.31	0.08	0.27	1.17	2.26	0.14
Se	48.3	36.2	34.6	2427.4	1913.5	2214
Corg	1.25	1.58	1.25			

注：除 Ag 为 10^{-9}及 Corg 为%外其它元素均为 10^{-6}，nd 表示未检出。

（3）富集系数大于 1 的还有 Co、Cu、Nb、Mo、Sn、Pb、Bi、Au，其中 Au 的富集系数从 0.5～10.8，平均 4.1，Au 的富集系数随成矿演化变化较大；

（4）富集系数最小的是 V（平均 0.04）和 Cr（平均 0.05）。

由于干酪根是岩石中分散有机质的主要组成部分，从可溶有机质的抽提实验看，可溶

有机质的量一般为 $n\times10^{-6}\sim n\times10^{-4}$，因此，可溶有机质占总有机质的量是可以忽略不计的。所以可以近似认为岩石中有机质等于干酪根的数量。根据干酪根中元素的含量以及总有机质的量可以计算出金属有机结合态占金属总量的百分比。计算结果见图 6-56。同富

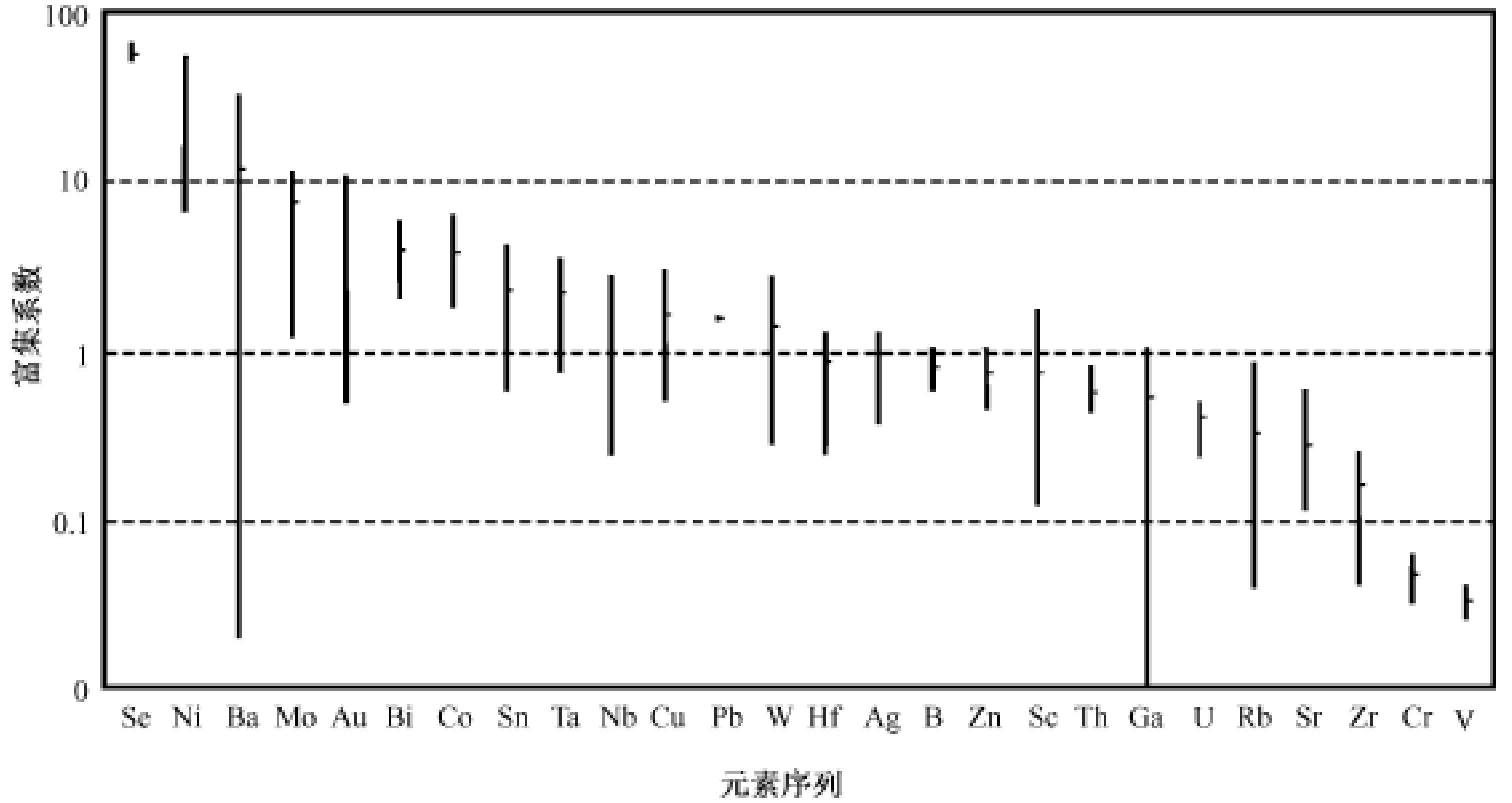


图 6-56　金属有机结合态比例

集系数相似，Se 是所有元素中金属有机结合态占金属总量百分比最大的元素，平均 75.4%（3 件样品），可见 Se 有强烈向有机质中富集的趋势。有机结合态大于 10% 的还有 Ba（15.1%）和 Ni（50.8%），有机结合态大于 5% 的有 Co（5.1%）、Bi（6.1%）、Au（6.3%）、Mo（9.7%），其中 Au 的有机结合态百分比由于选样的不同（主要针对高硒样品）而略为偏低，实际情况中可能会更高。其它的大部分元素均在 0.5%～3.0%的范围内，有机富集的意义不大，其中有机结合态比率最小的为 V（0.05%）和 Cr（0.07%），这两种元素基本呈无机矿物的形式出现。

（二）硒的有机/无机赋存形式

硒的赋存状态一直是硒的矿床地球化学研究中一个重要内容，但同时由于测试分析手段的限制其研究也是目前最薄弱的环节。根据上面的研究，我们大致可以区分出硒的有机结合状态和无机结合状态所占的比例分别为 75% 和 25%；由于高硒样品测试上的原因，有机结合态硒的比例可能会略为降低，同时，不同成矿阶段中硒的有机/无机结合态比例也会略有不同。

1. 无机结合态硒的赋存形式

(1) 硒矿物形式。根据前面的研究工作，目前已鉴定出数十种硒的独立矿物，这是目前国内外含硒矿床中很罕见的。已鉴定出的硒矿物包括灰硒汞矿（主要）、硒硫锑矿、硒硫锑铜矿、白硒铁矿（次要）、灰硒铅矿、硒锑矿、硒镍矿、硒铜矿等（少量）等。硒矿物主要存在于成矿晚期的石英 - 重晶石脉中，种类较多，但绝对数量很少。硒矿物的产出形式主要有：①连生体，硒矿物与自然金、辉锑矿等紧密连生，在一些光片中可见灰硒汞矿包裹自然金；②粒间或裂隙充填，硒矿物主要沿石英、重晶石、辉锑矿等矿物颗粒间充

填或在石英、重晶石等矿物的裂隙中呈细脉、网脉状产出，多见灰硒汞矿细脉；③包体形式，硒矿物被包裹在重晶石、石英、地开石、辉锑矿等矿物中。

(2) 类质同象形式。类质同象方式也是硒的无机赋存状态的重要形式，几乎所有的硫化物中均含有一定量的硒，其中又以辉锑矿中所含的硒最高。另外，在自然金的杂质中也含有一定量的硒。王奎仁等（1994）对矿床中含金矿物的质子探针扫描研究发现，硒均匀的分布在矿物中（主要是硫化物），硒的分布与硫的分布较为一致，表明硒主要通过对硫的取代进入到矿物晶格中。

(3) 粘土矿物吸附形式。根据目前的测定，粘土矿物中也含有硒，如地开石、水铝英石的硒含量分别为 3.3×10^{-6} 和 10×10^{-6}。但总的来看，粘土矿物中赋存的硒数量并不大。根据目前的研究，负价态的硒很难与粘土矿物结合，而正价态硒在表生作用下很容易流失，不利于硒的保存。粘土矿物吸附硒的机理可能主要是硒与粘土矿物通过表面形成的交换反应，如粘土矿物本身的羟基（-OH）对 SeO_3^{2-} 的交换取代；同时硒也可以与粘土矿物水化分解形成的 Fe、Al 等形成复合物发生沉淀反应，如与 Al（$OH)_3$、Fe（$OH)_3$）形成类似 Al-OH-SeO_3^{2-} 或 Fe-OH-SeO_3^{2-} 之类的结构，但这种结构是很不稳定的(Howard，1977；王元等，1995)。

2. 有机结合态硒的赋存形式

硒的有机结合态研究十分薄弱，目前尚没有较好的方法直接测定有机结合态硒的具体形式。本次研究根据一些间接的证据来推断硒可能的有机结合形式。

(1) 硒的有机结合态的生物化学证据。硒是典型的生物制约元素（$K_{OA(海生植物-海水)}$(有机亲合指数）达到 8900)，因此，硒可以在生物体中富集，甚至在某些高硒环境下硒可以被动的吸收硒。生物化学的研究表明，硒可以很容易的参与到有机物质中而形成硒的有机化合物。目前常见的有机化合物形式包括硒与含氢，含氧及含 N、S 的有机物质键合，常见的键合形式包括 Se-H、O-Se-C、O-Se-O、Se-C，也包括部分的 Se-N 等。可见，硒在有机物质中是存在而且是广泛的。而干酪根作为有机质演化的固体产物，硒完全可能通过干酪根桥键上的 -COOH、-OH、$-NH_2$ 等配合而紧密的粘住干酪根。

(2) 不同成矿阶段中硒的有机结合态比例。表 6-43 中的成岩-成矿阶段是相对于 Au 成矿的阶段。可以看出无论是原岩中还是矿化岩石中硒均有向有机质中强烈富集的趋势，6 件样品中 $Se_{干酪根/原岩}$的比率在 15.92～61.00 之间，平均 44.14。6 件样品的有机结合态比率从 31.52%～83.52%，平均 65.81%。尽管随着成矿作用的加强和有机质热演化程度的增高，硒可以从有机质中不断解析出来，但有机结合态的比率并没有明显的下降。可以推断硒可能在有机质中以一种比较牢固的方式结合。

(3) 某些元素与硒的成键能力。形成有机质的元素主要以 C、H、O、N、S、P 和一些卤族元素（F、Cl、Br、I)，因此可根据这些元素与 Se 的成键能力来大致估计 Se 结合到有机质中的能力。表 6-44 中 $100\cdot\Delta E/r$ 为两元素的电负性差与键长的比值，表征两元素形成共价键的能力。可见 H、F、O 是与 Se 成键能力最强的元素，其次是 N、Cl、Ge 等。从干酪根的元素分析看，F 的含量较少，意义不大，而 O、H 的含量较高，因此，Se 在有机质中主要可能与含 O、H 的官能团结合，如羟基、羧基等。

表 6-43　硒的有机结合态特征

样号	岩性	成岩 - 成矿阶段	岩（矿）石中的硒含量/ 10^{-6}	干酪根中的硒含量/ 10^{-6}	$Se_{干酪根/原岩}$	硒的有机结合态比率/ %
Wq - 8	碳质板岩	成岩 - 变质期	13.71	285.1	20.8	79.02
L - 6	含碳硅岩	成岩 - 变质期	4.76	75.8	15.92	31.52
L - 3	含碳硅岩	成矿早期	34.6	2214	63.99	79.99
L - 4	含碳硅岩	成矿早期	36.2	1913.5	52.86	83.52
L - 1 - 1	含碳硅岩	成矿主期	48.3	2427.4	50.26	62.83
L - 1 - 6	含碳硅岩	成矿主期	5.91	360.5	61.00	57.95

表 6-44　硒与一些元素的成键能力（四配位）

元素	Se - 元素键长 r（pm）	电负性 E	ΔE	$100 \cdot \Delta E/ r$
Se	232	2.4	0	0
C	191	2.5	0.1	5.24
H	146	0	2.4	164.38
O	161	3.5	1.1	68.32
N	219	3.0	0.6	27.40
F	177	4.0	1.6	90.40
Cl	230	3.0	0.6	26.09
Br	252	2.8	0.4	15.87
Ge	273.7	1.8	0.6	21.92

注：数据引自 Fergusson，1974。

（4）红外光谱特征。从干酪根的红外光谱分析（图 6-57），主要的特征峰表现在 3392cm^{-1}、2914cm^{-1}、1718cm^{-1}、1575cm^{-1}。主峰在 3392cm^{-1}附近的宽峰主要由 - OH 振动引起，可能包括羟基、酚羟基以及 H_2O 分子间的 - OH。2914cm^{-1}和 2853cm^{-1}组成的小峰主要由一些烷基 - CH_3、 - CH_2振动引起。1718cm^{-1}小峰源于羰基和羧基的 C = O 伸缩振动。1575cm^{-1}的强峰主要归因于酸性羟基、桥联醌基的 C = O 伸缩振动和烯、芳环和多环芳烃的 C = C 伸缩（赵瑶兴等，1992）。1081cm^{-1}的强峰是样品中混有部分石英的特征峰。可见，干酪根中的官能团以含氧基团为主，Se 易与这些含氧基团和 H 形成共价键，这与前面的理论计算是一致的。

（5）有机质中 Se 与 S 的取代。有机质中或多或少地含有一些 S，由于 Se 与 S 的化学性质十分相似，故 Se 完全可以取代 S 而结合到有机质中。Nelson（1996）的实验证明，当微生物在含 S 或含 Se 的溶液中培养时，Se 可以取代 S 而结合到有机质中，最高的取代率达到 96%，平均 13.8%（1.1%～96.0%）。当浓度降低时，取代率将升高。Se 取代有机质中的部分 S 后，主要以 $R - S_xSe_{1-x}$的形式存在。

（6）TEM 研究。TEM（高分辨透射电镜）是目前研究元素赋存状态比较有效的手段。

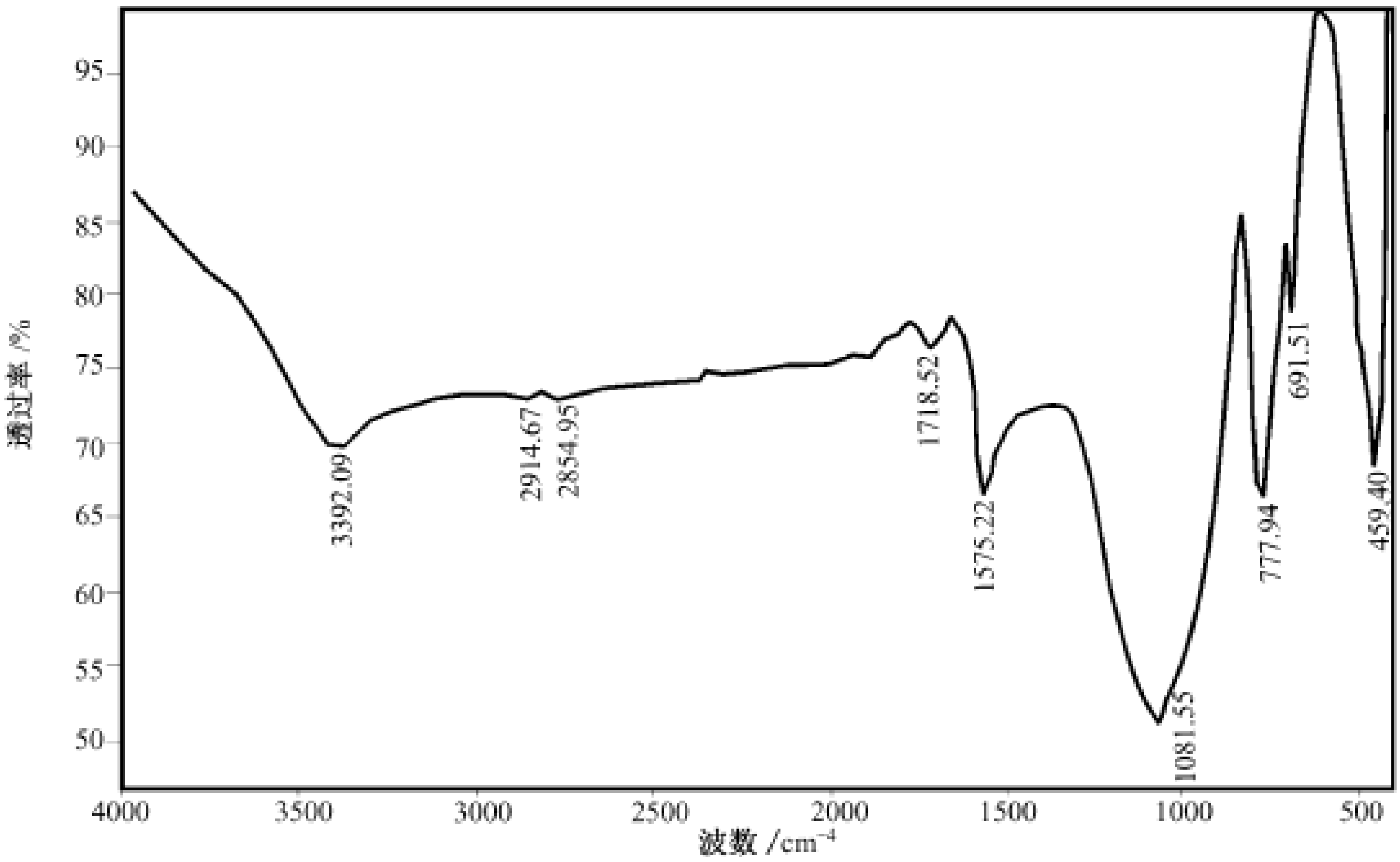


图 6-57　干酪根的红外光谱

将干酪根处理后在 TEM 下观察。在干酪根中，除发现少量的含 Se 矿物，如含硒黄铁矿、含硒毒砂和灰硒汞矿外（为样品处理时少量硫化物和硒化物的残余），发现有极少单质 Se 的存在，在样品 L - 6 中发现一颗单质 Se（1，图 6-58），颗粒较大，粒径在 300nm 左右，紧密的包裹在干酪根中，能谱分析表明为纯净的单质 Se，只含少量的 S，C、O、Ca 为电子束斑内干酪根的元素，Cl 为样品处理时 HCl 的残留。单质 Se 原为粒状，在电子束轰击下由于 Se 受热挥发而呈港湾状。

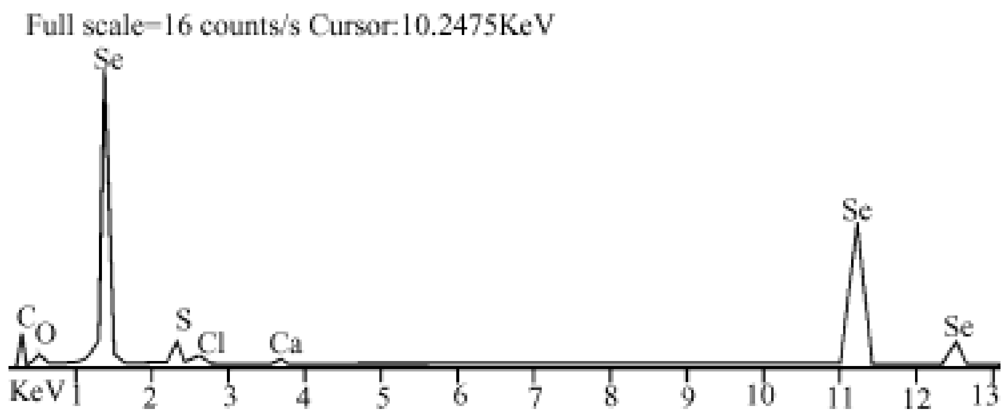


图 6-58　干酪根的 TEM - EDS 谱图

在选取的较纯净的干酪根观察中，均发现有一定数量的 Se 的存在，通过近 30 个点的 TEM 观察和 EDS 分析，表明 Se 在干酪根中的分布是普遍的和均匀的。干酪根在 TEM 下观察的颜色一般呈深色或灰色，表明干酪根的芳香化程度较高。拉尔玛 Se - Au 矿床中典型的干酪根，能谱分析表明（图 6-59）干酪根的元素组成较复杂，除干酪根的特征峰 C、O、S 外，还含 Si、Ca、V、As、Fe 等杂质元素，Si 可能为提取干酪根的样品本身为硅质岩，因此在干酪根中存在少量的无定形 Si 是可能的，而 As、Fe 在干酪根中的存在形式目前尚不清楚，可以肯定的是 As、Fe 不会呈 nm 级的矿物形式存在，因为几乎所有的干酪根 EDS

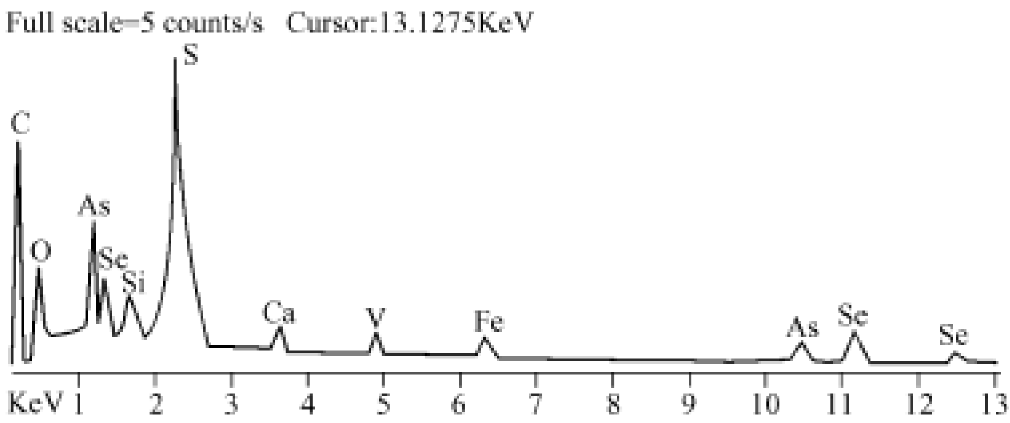


图 6-59 干酪根的 TEM - EDS 谱图

检测时都含有这两种元素，而且不论电子束斑放大或缩小，As、Fe 在干酪根中的分布是均匀的。Se 在干酪根中均有一定的含量。可见，拉尔玛 Se - Au 矿床中 Se 在干酪根中的赋存状态可能主要以有机结合态的形式存在（与干酪根中的某些官能团键合)。

六、成矿物质来源、成矿流体特征及成矿模式

(一) 成矿物质来源

1. 地质证据

目前的地质勘探和研究结果表明，含 Se 矿石和相对应的原岩（硅质岩、板岩)，其基本的矿物和化学组成类似，结构构造特征相近。宏观上两者不存在明显的界限，其主要差别，仅仅是矿石中成矿成晕元素的含量有不同程度的增加，矿石继承了原岩的主要物质成分，两者应属亲缘关系。下寒武统硅岩建造可能是该区后期矿化富集的主要物质来源。尽管英安玢岩中 Se 的含量也较高，但并不普遍，同时在野外可观察到矿化脉往往切穿英安玢岩，暗示成矿晚于英安玢岩，故成矿与后期的岩浆活动关系不大；另一方面，分布稀少的英安玢岩要造成如此大规模和强度的 Se 的矿化也是难以想像的。

2. 微量元素证据

研究表明寒武系太阳顶群是一套特殊的元素异常层，其中 Se 和 Au 的含量远高于地壳克拉克值，分别为 5.47×10^{-6}和 12.02×10^{-9}。对比其它时代地层相应元素的含量（表 6-45)，寒武系太阳顶群中元素具有明显的异常。除 Se 和 Au 外，其它的一些元素，如 As、Ag、Bi、Sb、Hg、U、W、Ba 等也具有不同程度的异常。

表 6-45 区域地层含硒和含金性统计

地层	K	J	T	P	C	D	S	O	ε	Z
Se/ 10^{-6}							0.947	0.172	5.47	0.16
Au/ 10^{-9}	0.47	2.01	1.91	1.71	1.61	2.23	2.51	7.10	12.02	1.53

高含量是形成矿源层或矿源岩的前提，而地层或岩石中元素的赋存状态则是元素能够在后期改造中活化迁移的关键条件。前面已经提到在原岩中 Se 的赋存状态主要为有机质的吸附和类质同象方式。尽管目前还没有实验能够证实 Se 能够在热液或热水体系中很容易的转化为可溶态而进行有效的迁移。但部分资料显示（Huston，1995)，Se 在黄铁矿中的含量与温度呈反比，当体系中有热液加入时，黄铁矿中的 Se 含量会随着体系温度的升高而降低，同时 Se 的热力学性质也告诉我们体系温度的升高有利于 Se 在溶液中的溶解。

有机吸附的 Se 也同样存在同样的情况，当体系温度升高时，随着有机质本身的裂解，Se 也会从有机质中脱离出来而进入到溶液体系中。

矿床的硫化物（主要是黄铁矿）中的一些微量元素比值也部分地反映了成矿物质的来源。表 6-46 中显示了矿床中黄铁矿中 Co/Ni 比值一般在 0.0351～0.3263，平均 0.1078，所

表 6-46　黄铁矿的微量元素特征

序号	产状	Fe/%	S/%	Co/10^{-6}	Se/10^{-6}	Ni/10^{-6}	Co/Ni	Se/S/10^{-4}
1	板岩中呈星散状	46.70	49.38	93	308	285	0.0326	6.237
2	硅质岩中呈星散状	47.00	52.74	13	215	85	0.1529	4.077
3	硅质岩中呈星散状、团块状	44.71	18.11	4	117	114	0.0351	6.461
4	硅质岩中呈团块状、细脉状	45.01	39.78	163	350	943	0.1729	8.798
5	英安玢岩中呈细脉状	46.70	49.21	7	7.5	50	0.1400	0.152
6	板岩中黄铁矿 - 石英脉	45.41	19.68	60	156	295	0.1519	7.927
7	硅质岩中黄铁矿 - 石英脉	41.02	15.07	32	164	462	0.0693	10.883

数据引自张占鳌，1992。

有的值均小于 0.5。宋学信（1986）总结出中国同生矿床中黄铁矿的 Co/Ni 比值小于 1，矽卡岩和斑岩型矿床中黄铁矿 Co/Ni 比值为 1.1～23.5，与岩浆有关的热液矿床中黄铁矿的 Co/Ni 比值为 1.2～32。可见，本矿床黄铁矿 Co/Ni 比值反映了矿源来自地层的成因信息。黄铁矿中 Se/S 比值也能反映一些成因信息，从表 6-46 中可知矿床中黄铁矿 Se/S 比值除一个英安玢岩样品外，其它均大于 4×10^{-4}。这种比值特征与火山成因有关的块状硫化物矿床中黄铁矿中的 Se/S 比值是明显不同的。据 Yamamoto 等（1984）对日本 Besshi 矿床中黄铁矿的研究，其 Se/S 比值一般在 0.289～3.59 之间，本矿床中黄铁矿的 Se/S 比值明显高于此值，反映了黄铁矿的形成应在一个高 Se 的异常带内，而寒武系太阳顶群恰好符合这一条件。同时，一个英安玢岩样的 Se/S 比值只有 0.152，也证实了岩浆来源的可能性不大或是十分局限的。

3. 同位素组成

在对该矿床金的矿化富集的研究中，为探讨金的来源，已作了较为详细的同位素工作。因此，本文借鉴和总结前人的研究成果，探讨 Se 的来源。

(1) 铅同位素。对矿床中的铅同位素，前人已作了详细的研究工作，获得了大量的测试数据（毛裕年，1992；刘家军，1995；周德安，1992；张占鳌，1992；赵斌，1993），本文选取其中的一部分数据来说明成矿物质的来源。

总的来看，矿石铅与岩石铅的同位素组成中，均富含放射性成因铅。岩石中放射性成因铅 ^{206}Pb 在同位素组成中占 25.40%～39.88%，而矿石中 ^{206}Pb 占 26.99%～39.09%，两者较为一致，表明矿石与岩石均具有高放射性成因铅的特点，而且两者之间存在内在的渊源关系。同时，从铅同位素的组成看，均具有同位素组成变化范围较大，数据分散的特点，这也与岩浆来源的铅同位素组成是不同的，而可能来自含矿地层本身。

矿物的铅同位素组成尽管没有岩石和矿石的铅同位素变化大，但总体上与矿石或岩石的铅同位素组成较为一致，也佐证了铅和其它成矿物质来自地层。

将所有的样品投影在铅同位素组成图上（图 6-60），发现所有的数据呈良好的线性关

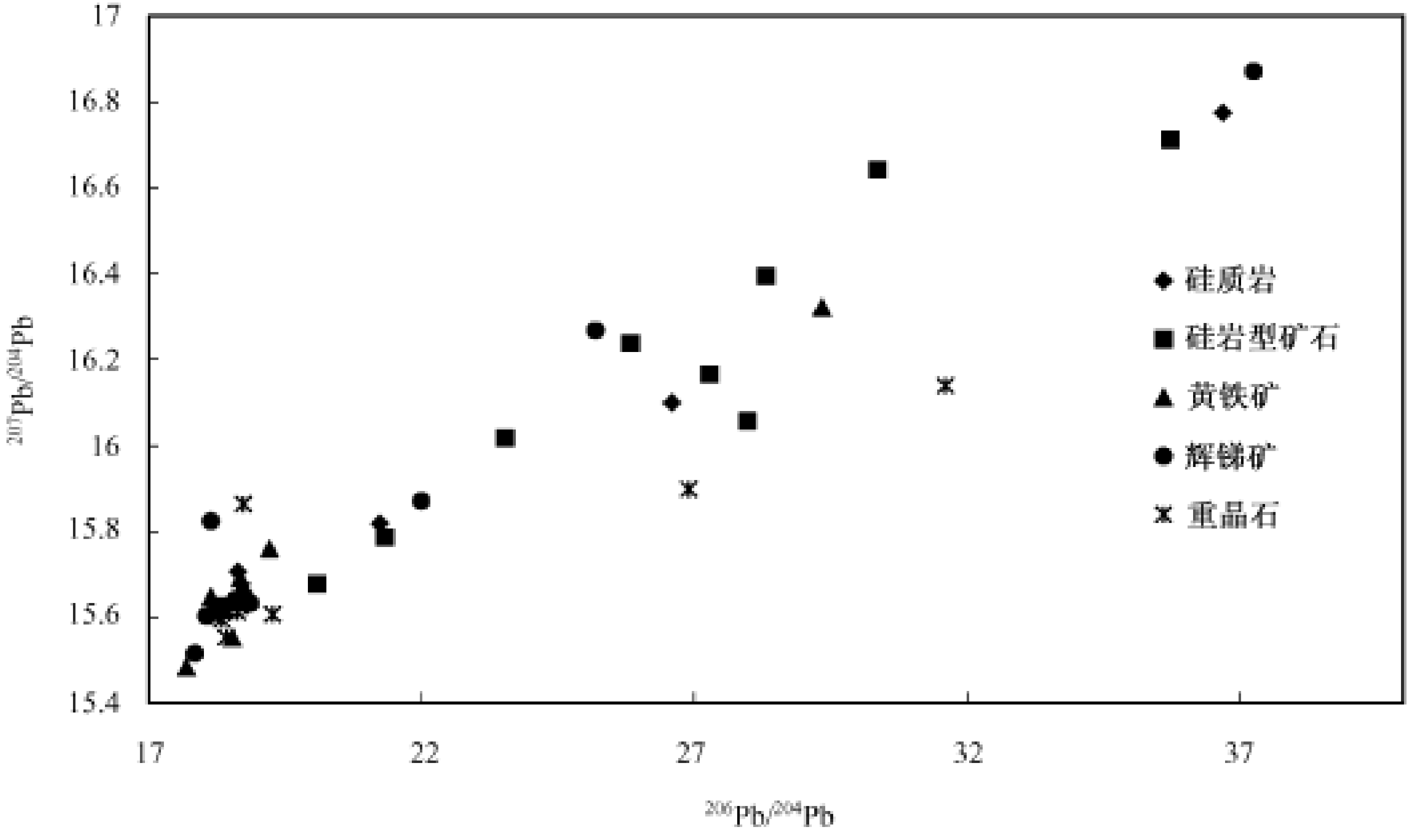


图 6-60 矿石、原岩、矿物铅同位素特征

系，其中 $r=0.9558$（$n=47$）。因此，反映出后期改造成矿时形成的矿石或矿物主要继承了围岩的高铀、低钍/铅体系的特点，没有或只有少量的外来成矿物质的加入。

(2) 硫同位素。矿石中黄铁矿 $\delta^{34}S$ 变化于 -32.5‰～+13.3‰，峰值落在 +10‰～+15‰之间，而沉积成岩期黄铁矿 $\delta^{34}S$ 为 -26.1‰～+24.6‰，平均为 +16.4。一般来说，负 $\delta^{34}S$ 值的黄铁矿可能与沉积成岩过程中的细菌及生物活动有关，正 $\delta^{34}S$ 值的黄铁矿可能来自还原的海水硫酸盐，地层中的黄铁矿 $\delta^{34}S$ 组成显然与两种因素均有关，但主要可能与还原的海水硫酸盐有关。而矿石中黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值变化与地层中黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值变化趋势较为一致，即 $\delta^{34}S$ 从负值到正值分布范围较宽，以正值为主，且主峰值数值较为一致，显示了矿石中 S 主要来源于地层（图 6-61）。

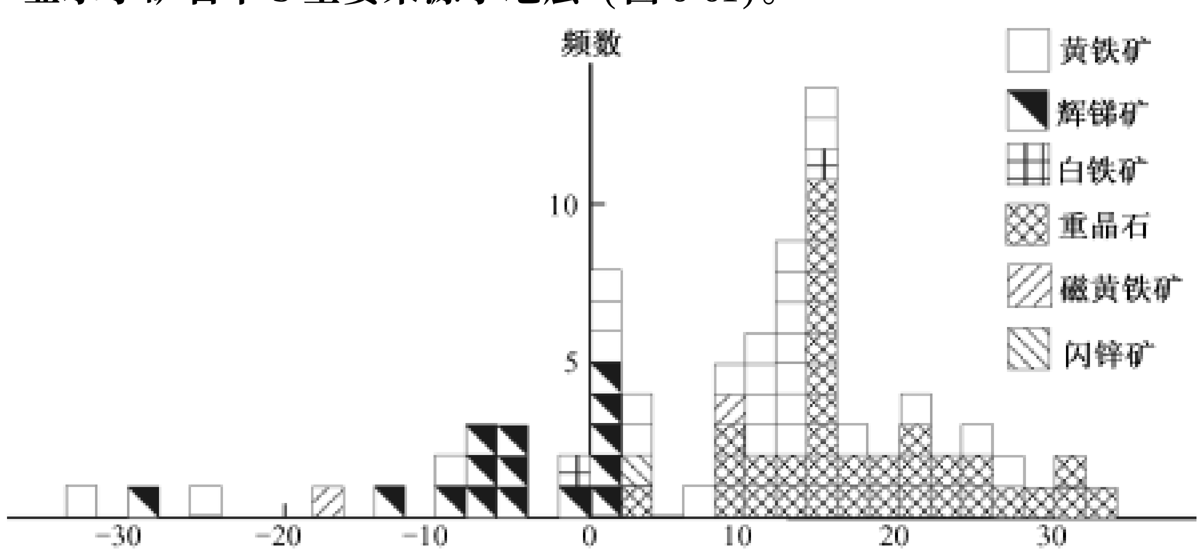


图 6-61 矿物 $\delta^{34}S$ 分布直方图

辉锑矿的 $\delta^{34}S$ 为 -28.3‰～+18.9‰，主峰值在 -10‰～+2‰间。据 Ohmoto（1972）实验结果指出，在温度为 125～250℃条件下，与黄铁矿共生的辉锑矿 $\delta^{34}S$ 一般低黄铁矿 4.2‰～7‰，因此，辉锑矿 $\delta^{34}S$ 的变化范围虽与共生的黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值不同，但根据同位素平衡交换理论可认为两者是在同一热液系统中形成的，具有共同的硫源。成矿期重晶石的 $\delta^{34}S$ 变化于 +2.41‰～+33.3‰，平均为 +18.24‰。

从以上的分析可以得出，矿石中硫主要来自于地层。从英安玢岩中磁黄铁矿和白铁矿的 $\delta^{34}S$（-17.54‰～+14.2‰）值也可看出硫主要来源于地层，而非岩浆。

（二）成矿时代

由于后期的热液矿化主要产在构造破碎带中，且见热液脉切穿燕山期形成的英安玢岩（K-Ar 年龄为 186～127Ma）（毛裕年，1989），故矿化应晚于英安玢岩的形成时间，成矿时代较新。

鉴于 Se 成矿的时代与金成矿的时代基本上是一致的，前面的大量地质事实也支持了这一结论，因此，根据一些含金样品测试得到的同位素年龄数据同样也是适合对 Se 的成矿时代的判断。根据目前同位素地球化学研究，得到的主要成矿时代为 117～49Ma，这与前面的地质判断基本是一致的。主要的证据和数据包括：

(1) 根据矿床中硅岩型含铀矿石的铅同位素组成，计算获得的 U-Pb 同位素年龄为 117.1～57.1Ma。

(2) 根据一个含金石英样品进行的 ^{40}Ar-^{39}Ar 年龄测试数据表明，该样品的年龄谱呈一条似“马鞍状”特征的年龄谱（图 6-62）。“马鞍状”谱的特征是存在过剩 Ar 的缘故，谱图中的最小年龄值接近样品的结晶年龄。因此，该石英年龄谱中的最低值 49.5Ma 大致相当于成矿年龄的上限。

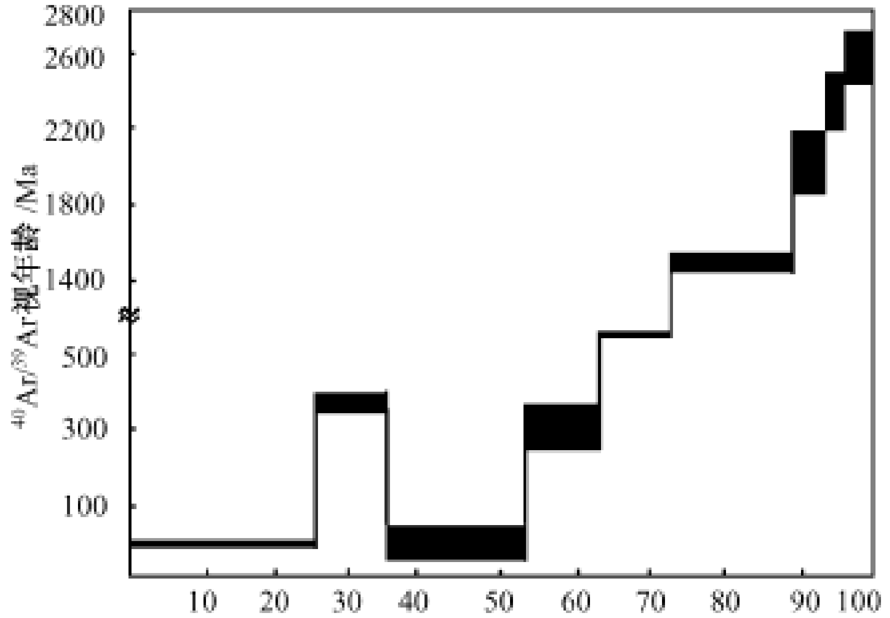


图 6-62　含金石英的 ^{40}Ar-^{39}Ar 年龄谱图

（引自刘家军，1996）

(3) 根据 37 件样品的铅同位素数据得到 Pb-Pb 等时线年龄约为 609Ma（刘家军，1995），这一年龄值大致相当于含矿地层或矿源层的最大年龄值。若将含矿地层的 Rb-Sr 等时线年龄值（535.5±11.4Ma）视为主岩年龄，根据异常铅混合模式计算得到的成矿年

龄约为 79Ma。

(三) 成矿流体来源

根据上述研究表明，本矿床 Se 的来源只与赋矿地层 - 寒武系太阳顶群有关，而与印支 - 燕山期的英安玢岩无关。因此，从一个侧面说明成矿流体与岩浆热液关系可能不是很密切或无关；另一方面，本区规模较大的变质作用主要发生在加里东期，而成矿则主要发生在燕山晚期 - 喜马拉雅期，两者的时间跨度很大，因此，成矿流体与变质热液的关系也不大。根据矿床中热液期石英、重晶石、地开石和水铝英石的氢 - 氧同位素分析，将氢 - 氧同位素数据投影在图 6-63 上，除两个变质期石英的样品落在变质水范围内，其余所有的数据点均落在变质水和岩浆水的区域外，主要为大气水参与成矿。

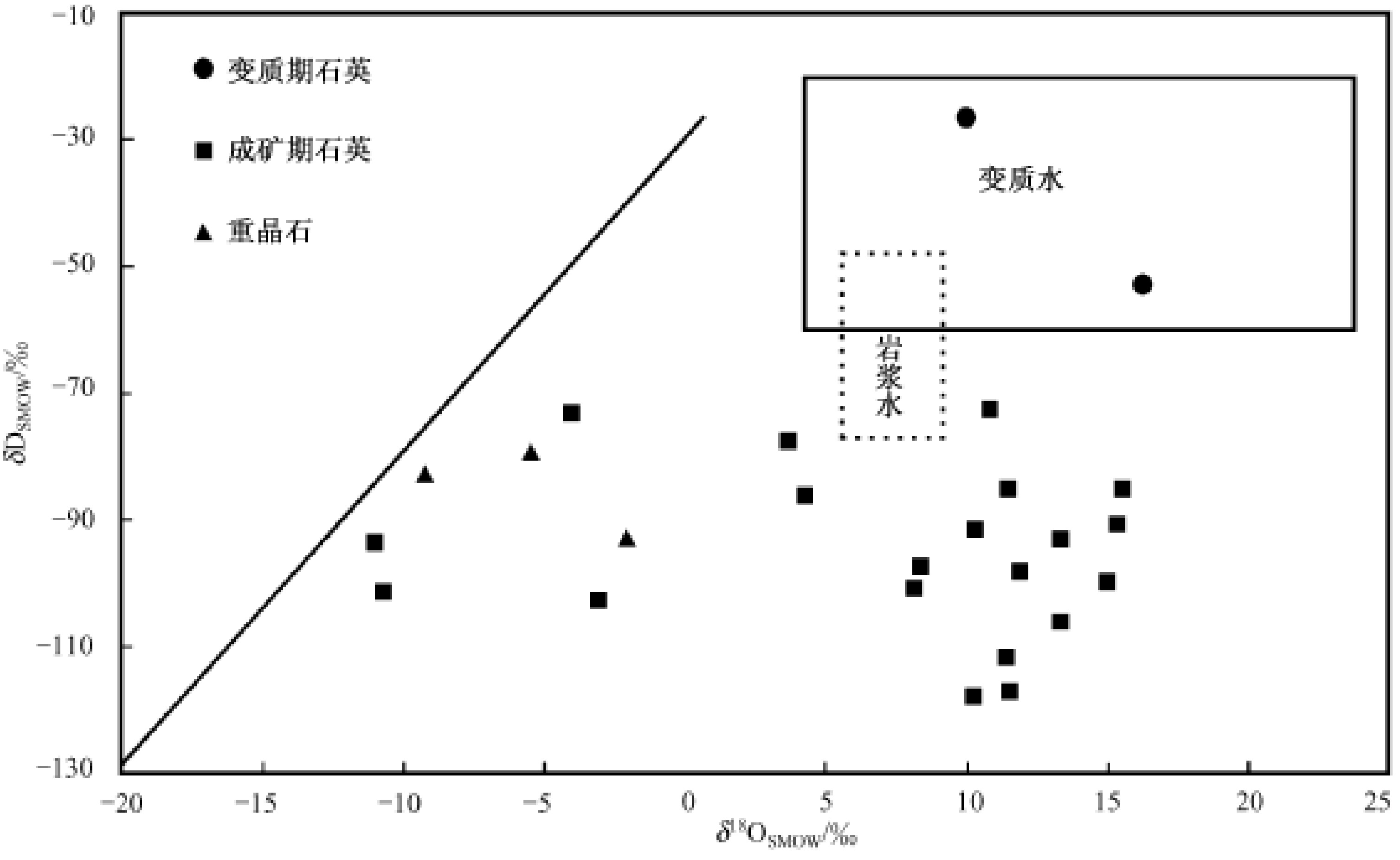


图 6-63 δD - δ¹⁸O 图解

(引自刘家军，1996)

(四) 成矿热源分析

前面的研究表明成矿物质来源于赋矿地层 - 寒武系太阳顶群，而又不是沉积矿床，而成矿流体主要是大气降水。那么以大气降水为主的流体是如何被加热而形成能够大量萃取矿源层中成矿物质的成矿热液，则是后期成矿的关键问题。换言之，探索本区热源从何而来是矿床形成机制中最关键的问题之一。

根据现代地热异常显示，实测的岩石传导率、地温梯度以及地壳热流值和温泉群点的出现，均表明成矿地区是一个地热异常带。据位于成矿区的 512 - 3 铀矿床 17 个钻孔的测温结果显示，单个钻孔实测的地温梯度在 21～99℃/ km 之间变化，平均高达 52℃/ km。考虑到钻孔工程深度及近地表地温的偏差校正，总体显示地温梯度在 35℃/ km 左右。此值明显高于全球平均地热增温率 (15～20℃/ km)，同时也高于邻近地区 (攀西、宜宾、西充等) 的地热增温率。对成矿区岩石的热导率测定表明硅质岩的热导率最高 (单个钻孔岩石

样品测定)，平均 14.78TCU，板岩和灰岩的热导率次之，分别为 9.28TCU 和 8.60TCU。采用调和计算得到的平均热导率为 8.98TCU。岩石的热导率与岩石中 SiO_2 含量成正比，成矿区中赋矿地层——寒武系太阳顶群以硅质岩为主，显然成矿区地层具有良好的热传导性能。同时，根据地温梯度和岩石热导率计算所得的热流值（表 6-47）表明，成矿区的热流值比全球大陆地球的热流值（1.46±0.46HFU）高出 1 倍以上，显然足以引起地热异常或形成地热田。

表 6-47　白龙江地区热流值

钻孔号	测温深度 m	研究孔段 m	地温梯度 ℃/ km	热导率 TCU	热流值	
					($mW \cdot m^{-2}$)	(HFU)
ZK066	535	100～535	39.88	8.43	140	3.34
ZK103	540	100～540	32.24	8.05	109	2.61
ZK093	271	200～271	34.00	8.98	128	3.05
平均			35.41	8.49	126	3.00

(据毛裕年，1992)

（五）成矿模式

(1) 硅岩建造与矿源层的形成——热水沉积与有机固定的统一。早寒武世，西秦岭处于大陆地壳和大洋地壳的过渡部位，具有被动大陆边缘的构造背景，由于受早寒武世末期古中国大陆壳的扩张、裂解的影响，在扬子古板块西北缘的西秦岭地区也因受拉张作用而形成了白龙江裂陷槽。在裂陷槽形成的过程中，海水持续向深部渗透，在达到一定深度，受地温梯度及深部岩浆房的影响，海水被加热而形成热液，这种热液由于冷热水比重的不同以及构造作用的驱动而回返上升，持续作用下形成了一个相对封闭的热液循环系统。当这种略带碱性的热液与所流经的岩石——白依沟群的中酸性凝灰岩、凝灰质板岩和花岗质砾岩以及更下部的酸性基底发生水岩反应。这种反应首先是碱交代反应，反应的结果使白依沟群中酸性物质，如 SiO_2 等进入到热液体系中，使热液向酸性体系发展。当热液达到一定的条件时（酸性、温度等)，对围岩中的成矿元素也具有极大的溶解能力，如 Se、Au、U、Sb、As、Cu、V 等，同时同生沉积的深大断裂也会将更为深部的部分 Se 以气化的形式带出而溶解到热水溶液中，主要为幔源的部分铂族元素（PGE）也随之带出。当这种富含 Si 和其它一些成矿元素的热液回返到海底沉积界面时，由于温度和压力的骤然改变，大部分 Si 以非晶质迅速沉积下来，形成块状的硅质岩，而少部分 Si 由于与海水的充分混合而稀释，以较为缓慢的方式沉淀下来，形成一些石英脉、纹层或条带。宏观上表现为纹层或条带状硅质岩的出现。

同时，这一时期又是生物特别繁盛的时期，尤以低等水生的菌藻类生物为主。而这种菌藻类生物则是大量成矿元素良好的吸附剂。当热液中所携带的成矿元素（Se、Au、U 等）随热液喷出释放到海水中时，菌藻类生物能够充分的吸收这些成矿元素。同时，由于生物的腐烂、降解消耗了水盆中大量的氧，以及一些还原性气体（H_2S、H_2、CH_4）随热液的喷出，造成了相对封闭滞水的还原环境，这种还原环境反过来又延缓了生物的沉积和彻底降解，有利于生物最大限度的吸附成矿元素。

因此，硅质岩的形成是 Se 来源的前提，而有机质的参与（吸附固定）则是 Se 初步富

集的必要条件。

(2) 变质作用对硒的重分配。印支期末发生的造山运动不仅结束了区内长期的海相沉积史，同时也使区内遭受了广泛的区域变质作用。区域变质热动力使原先埋葬的有机质发生了较为强烈的热演化，具体表现为有机质开始热裂解，侧链脱落，苯环逐渐缩聚增大。在这一过程中，原先粘附在有机质中的部分 Se 从有机质中解离出来，随变质水发生一定的迁移。原先吸附在粘土矿物和以类质同象形式存在的 Se 在热动力和变质水双重作用下，较为彻底的解离出来进入到变质水中。含 Se 的变质水在一定的范围内迁移，但由于当时的埋深较深，运移的环境相对封闭，因此这种变质水的迁移是非常局限的，还难以造成区域内大规模的 Se 的矿化富集。另一成矿元素 Au 也经历了类似的作用过程。由于 Se 的有机亲合性相当大，变质热液中的 Se 会重新进入到有机质，而金则由于有机质中能吸附金的基团的大量热损耗而以自然金的形式存在，有机质对金的吸附作用在这一阶段基本结束。因此，变质作用的结果，对 Se 而言，则可能是加大了 Se 的有机吸附的范围和强度，在局部地段有 Se 的弱的矿化富集，相对的减少了粘土和硫化物中的 Se 的含量。对金而言，则是使 Au 由有机质吸附的金转化为游离态的单质金，为后期的改造创造了有利的条件。

(3) 改造过程中硒的活化与迁移。燕山晚期，浅层地壳发生范围广泛和程度强烈的推覆断裂活动，随着构造应力的骤然释放，断裂破碎带中原先应变能量最强的部位或地段，迅速转化为最显著的减压扩容带。在强应力的作用和地热梯度的影响，大气降水下渗至地下被加热，同时淋滤了围岩中的成矿元素，大量的活性金被带出进入到热液中，随构造破碎带上升，在有利的成矿空间（减压扩容带）由于温、压的显著变化，以及 pH、E_h 条件的改变而沉淀下来。这一过程中，原先的有机质进一步发生热解作用，有机质中的一些侧链转化短链有机羧酸，温度再高，则转化为烃类组分进入到成矿溶液中，原先粘附在这些短链中的 Se 从有机质中脱离出来，而这些有机羧酸和液态烃则是 Se 良好的运移体，同时，热水溶液中烃类的存在也造成了热化学还原反应的发生，原先的一些硫酸盐由于热化学还原而转化为 H_2S，造成相对还原的成矿环境。同时鉴于 Se 与硫的化学性质十分相似，因此，Se 可能也能与金形成配合物共同迁移，镜下鉴定也可看到灰硒汞矿围绕单质金生长。当含 Se 热液达到一定的浓度时，会首先与有机质结合。其原因在于这时热液中还原硫的浓度相对较高，金属离子首先与硫结合形成硫化物，热力学计算也证明了这一点。而相对较高的温度也不利于 Se 以类质同象的方式进入到硫化物等矿物中。随成矿流体的演化，特别是在成矿晚期，成矿环境趋向于氧化，还原硫大量的被消耗而氧化成硫酸盐（重晶石为主），这时，溶液中 Se 的浓度相对占优势，从而形成了矿床中独特的硒化物组合。

可见，Se 在后期改造作用中的成矿过程是复杂的，大致可以认为 Se 的有机成矿作用早于无机成矿作用，并且大致以金的主要成矿阶段为分界点。

第七章　碲矿床的矿物学及地球化学

第一节　碲的地球化学及矿物学

一、碲的地球化学

碲在元素周期表中位于第五周期ⅥA 族（氧亚族）S - Se - Te 系列，与硫的性质颇相似，但显示出某些金属的性质。Goldsmit（1924）将其划入亲铜元素组，得到 B.B.Сербина 的补充，E.Садечки-Кардаш（1952）进一步细分为亲硫一铜元素组与亲氧铜元素组。碲的地球化学参数列于表 7-1。

表 7-1　碲地球化学参数一览表

参数	Te	参数	Te
外层电子构型	$(4d^{10})\ 5^2p^4$	元素电离势（Ⅰ）	9.01　eV
离子半径/ nm	0.211 - 0.222（- 2） 0.053 - 0.061（+ 6）	（Ⅱ） （Ⅲ）	18.6 - 18.8　eV 27.96 - 31　eV
原子半径/ nm	0.143 - 0.170	（Ⅳ）	37.41 - 38　eV
共价半径/ nm	0.1295	氧化还原电位（V）	$Te \rightarrow Te^{-2}$　- 0.92
原子体积（cm^3/ mol）	20.4 - 20.5	离子电位	- 0.955（- 2） 5.71（+ 4） 10.71（+ 6）
原子密度	6.00 - 6.42 6.06（液体） 5.855 - 6.15（无定形）	配位数	4，6
地球化学电价	- 2 + 4 + 6	能量系数（EK 值）	0.95（- 2） 7.71（+ 4） 18.32（+ 6）
电负性	2.1	熔点/ ℃	449.5 - 452
		沸点/ ℃	994 - 1390

自然界已发现 90 余种碲的矿物，其中包括自然元素（自然碲和碲硒矿）两种；硫化物及含硫盐类 11 种；碲化物 39 种（含未定名矿物）；氧化物及含氧盐 20 种。其余多数资料不全或与 Se、S 等构成类质同象系列。

碲元素的地壳克拉克值很低，一般为 $(1\sim10)\times10^{-9}$（$n\times10^{-9}$，F.W.Clarke，1924；1×10^{-9}，А.Е.Ферсман，1962；А.А.Беус，1975；10×10^{-9} А.П.Виноградов，1935）。黎彤（1973）的陆壳丰度是 16×10^{-9}。陨石、各类地质体及硫化物矿物中碲的含量如表 7-2，可见 Te 主要富集在硫化物中，它们是碲元素的工业来源，通过综合回收（利用）获得。研究证明，碲仅在贫硫的情况下（如金矿床）形成独立矿物，但分布很少。

表 7-2　碲在各种岩石（地质体）及矿物中的含量（$w_B/10^{-6}$）

铁陨石	17～90	黄铜矿	5～500	斑铜矿	0～100
石陨石	0.6～0.9	方铅矿	5～5000	黝铜矿	0～9000
超基性岩	0.001	闪锌矿	0～240	辉锑矿	1～50
基性岩	0.001	黄铁矿	1～1000	锡石	5～1400
中性岩	0.001	辉钼矿	0～400	硫砷铜矿	5～500
酸性岩	0.001	磁黄铁矿	0～245	辉铋矿	1300
沉积岩	0.01	镍黄铁矿	0～62	黄锡矿	15
岩石圈	0.01	毒砂	0～2	锰结核	40～1600

（引自周令治等，1992）

二、碲的矿物学

重点简述铋的碲化物矿物辉碲铋矿族矿物学的研究现状。

辉碲铋矿族矿物的最早定义是仅仅包括 $Bi_2(S+Se+Te)_3$ 在内的矿物 (Strunz, 1970)，它们均属六方或三方晶系，具有近似立方最紧密堆积层晶体结构（Pauling, 1975）。但是 Bayliss 等 (1986) 将辉碲铋矿族矿物的范围扩大到其成分具有从周期表 Va 族（As, Sb 和 Bi）到 VIa 族（S, Se 和 Te）的化学成分的矿物，并依据单位晶胞中基元层的数量分为 8 个亚族。表 7-3 仅列出包括 S、Te、Bi 的矿物，它们之间的共生组合关系可在 Bi - S - Te 三角图解中表示（图 7-1）。

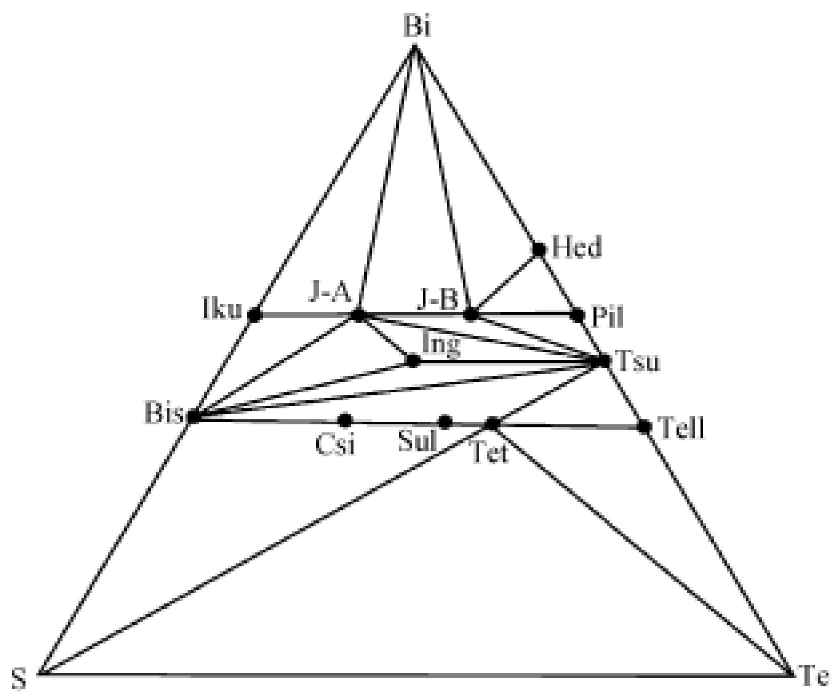


图 7-1　辉碲铋矿族矿物的 S - Te - Bi 图解

Csi—Csiklovaite; Bis—Bismuthinite; Iku—Ikunolite; Hed—Hedleyite; Tet—Tetradymite; J-A—Joseite-A; J-B—Joseite-B; Sul—Sulphotsamoite; Pil—Pilsenite; Tsu—Tsumoite; Ing—Ingodite; Tell—Tellurobismuthite; Bi—bismuth; S—Sulphur; Te—Tellurium

（一）自然碲亚族

在该亚族中，包含自然硒和自然碲。最早发现的自然硒 - 碲合金（Selen - tellurium）(Se, Te) [Se∶Te = 2∶3] 是 1890 年 Dana 和 Wells 在洪都拉斯的 El Plomo 银矿发现的。但到目前为止，全世界亦仅在 Smithsonian 博物馆存有一块标本（NMNH R186）。由于该样品细小，不易分选，对此进行的 X 射线分析表明它们完全是自然硒和自然碲的混合物，所以自然硒 - 碲被废除，而确定为两个矿物种——自然硒和自然碲。

（二）楚碲铋矿亚族

楚碲铋矿由 Shimazaki 和 Ozawa 于 1978 年在日本 Tsumo 矽卡岩矿床中首次发现，其后

表 7-3　辉碲铋矿族矿物分类

原子面数	空间群	亚族名	矿物名（英文名）	化学式
1	$P3_121$	自然碲	自然碲（tellurium）	Te
2	$R3m$	自然铋	自然铋（bismuth）	Bi
4	$P3m$	楚碲铋矿	楚碲铋矿（tsumoite） 硫楚碲铋（sulphotsumoite） 因碲铋矿（ingodite）	BiTe Bi_2Te_2S Bi_2TeS
5	$R3m$	辉碲铋矿	碲铋矿（tellurobismuthite） 辉碲铋矿（tetradymite）	Bi_2Te_3 Bi_2Te_2S
7	$R3m$	硫碲铋矿	脆硫铋矿（ikunolite） 硫碲铋矿-A（Joseite-A） 硫碲铋矿-B（Joseite-B） 叶碲铋矿（pilsenite） 碲铅铋矿（rucklidgeite）	Bi_4S_3 Bi_4TeS_2 Bi_4Te_2S Bi_4Te_3 Bi_3Te_4
20（?）	?	赫碲铋矿	赫碲铋矿（hedleyite）	Bi_7Te_3

相继在前苏联东北地区（Gamyanin et al., 1982）、Madagan（Zav yaoov et al., 1982）和瑞典 Tunaberg（Dobbe, 1993）等地报道。因碲铋矿是 Zav yalov 和 Begizov（1981）在前苏联发现的，其化学成分从 $Bi_{2.00}Pb_{0.02}S_{1.12}Se_{0.02}Te_{0.86}$ 到 $B_{1.38}Pb_{0.24}S_{0.95}Te_{1.42}$。但对两个样品进行的晶体结构精修表明，它们和楚碲铋矿具有相同的晶体结构，硫楚碲铋矿亦是由 Zav yalov 和 Begizov（1982）发现，其晶体结构和楚碲铋矿相似。很显然，楚碲铋矿、因碲铋矿和硫楚碲铋矿应具有相似的化学成分，其矿物化学式可一致简化为 Bi（Te, S），在三者之间存在 Te、S 的有序度差别。

由人工合成的两个矿物（$Bi_{0.58}Te_{0.42}$）Te 和 Bi（$Te_{0.75}Bi_{0.25}$），由于其具体结构与楚碲铋矿相同，而分别被称为碲质楚碲铋矿（tellurian tsumoite）和铋质楚碲铋矿（bismuthian tsumoite），表明楚碲铋矿固溶体范围可远离标准成分，Te 扩展为 38%～71%，并覆盖赫碲铋矿、叶碲铋矿、碲铋矿的化学成分。而 Dobbe（1993）在瑞典 Tunaberg 更发现了成分为 $(Bi_{1.17-1.40}Te_{0.54-0.82}Pb_{0.01-0.02}Sb_{0.00-0.09}S_{0.00-0.03})_{2.00}$ 的楚碲铋矿，表明在楚碲铋矿中在 Te 为 30%～43% 之间存在连续固溶体系列。因此，有必要将成分为 BiTe 的楚碲铋矿称为狭义（或标准）楚碲铋矿，而把偏离了标准成分的楚碲铋矿称为广义的楚碲铋矿。

（三）辉碲铋矿亚族

辉碲铋矿（Bi_2Te_2S）已经由 Glat（1967）、Evdovimenko 和 Tsypin（1971）以及 Abrikosov 和 Beglaryan（1973）等通过人工合成得到，其化学成分的变化范围为 Bi_2Te_2S - $Bi_2Te_{1.7}S_{1.3}$。Pauling（1975）认为 Te 被替代后，辉碲铋矿的化学稳定性会增加。Liu 等（1995）通过实验得出，由成分相当于 1/3 辉铋矿 + 2/3 碲铋矿的溶液在 600℃时可有辉碲铋矿晶出。

硒硫碲铋矿（Csikbvaite）由 Koch（1948）在罗马尼亚的 Csiklova 发现，其化学式为 Bi_2S_2Te。但近年的研究发现，它实际上是由 60% 的硒质辉碲铋矿（$Bi_2S_{1.1}Se_{0.1}Te_{1.8}$）和

40％的辉铋矿组成的混合物，因而该矿物已被国际矿物学会新矿物命名委员会废除。

（四）硫碲铋矿亚族

硫碲铋矿 - A 首次于 1853 年发现于巴西 San Jose，因而得名 Joseite - A，其化学式为 Bi_4TeS_2，硫碲铋矿 - B 的化学式为 Bi_4Te_2S，但两者都存在（Te，S）的有序与无序排列问题，因此，它们的化学式均可表示为 $Bi_4(S, Te)$ 和 $Bi_4(Te, S)_3$。S、Te 有序的硫碲铋矿 - A 的（006）的衍射峰较强，而 S、Te 有序的硫碲铋矿 - B 的（003）的衍射峰强。此外，在叶碲铋矿（Bi_4Te_3）和脆硫铋矿（Bi_4S_3）之间存在较宽的连续固溶体范围，如 Godovikov 等（1970）描述的 $Bi_{4.1}S_{2.2}Te_{0.7}$。因此，可以将无序的硫碲铋矿 - A——$Bi_4(Te, S)_3$ 看作为碲质脆硫铋矿，而硫碲铋矿 - B，可以看作为与硫质叶碲铋矿具有相同的化学成分，事实上在我国的盘古山已经发现了成分为（$Bi_{3.5}Te_{0.5}$）（$S_{2.0}Te_{1.0}$）的碲质脆硫铋矿。

Wehrlite 由 Ozawa 和 Shimazaki（1982）重新研究，发现它实际上是叶碲铋矿和碲银矿（hessite）Ag_2Te 的混合物，因此，它已被国际矿物学联合会新矿物及矿物命名委员会废除。

（五）赫碲铋矿

赫碲铋矿，由于未能有人工合成矿物，其真实性曾经受到怀疑，如 Godovikov 等（1966）曾认为它是 Bi_5Te_3 和细粒自然铋的混合物。但此后的工作证实了赫碲铋矿的存在（Rikhter，1967），它的晶体结构衍生于楚碲铋矿（Bayliss，1991）。

第二节　大渡河典型金 - 碲化物型矿床区域成矿地质背景

该区大地构造位置隶属扬子准地台与松潘-甘孜地槽接合部、龙门山-大雪山-锦屏山推覆构造带中段（图 7-2）。

大渡河（孔玉—瓦斯）金 - 碲富集带位于扬子地台西缘南段——川滇构造带的北端。东侧与北东向的龙门山构造带斜交相接；北侧与西侧分别与松潘甘孜褶皱系的金汤弧形构造和北西向的鲜水河断裂带相邻，鲜水河断裂带以北由金汤弧的西翼组成丹巴鼻状复背斜，与矿田的西北边缘和谐相连，渐次向北西方向倾伏。

区域内发育有康定群、盐井群两套元古宙的变质岩系和晋宁—澄江期的中酸性岩浆岩，常称“康定杂岩”，其中康定群是本区变质混合岩化热液形成的含金剪切带型含碲化物金矿床（如黄金坪、白金台子和黑金台子等）的赋矿层位，震旦系和早古生界地层中赋存富碲的铜 - 金（银）矿床（田湾 - 田坪矿带）。在瓦斯—孔玉一段的康定杂岩内，分布着大量的闪长岩类和花岗岩类，这些岩石具有片麻状构造。花岗岩类是康定杂岩中最主要的岩石类型，主要分布于康定瓦斯沟、下索子、冷竹关、洪水河坝等地。康定杂岩除闪长质、花岗质岩石外，还存在着区域变质岩和混合岩，以及构造形成的动力变质岩。许多学者（如程文祥、毛玉元等，1991）对康定杂岩内区域变质岩的原岩进行过讨论，通过对岩石学特征、岩石化学分析结果、微量元素的特征进行了研究，恢复原岩为一套基性—中酸性、酸性火山熔岩、火山碎屑岩，部分为正常沉积的碎屑岩。根据原岩恢复，建立了康定群，并划分咱里组和冷竹关组（程文祥、冯本智等，1991），或烹坝组、舍联组和下索子组，并划分出三个喷发-沉积旋回（毛玉元等，1989）。从已有的资

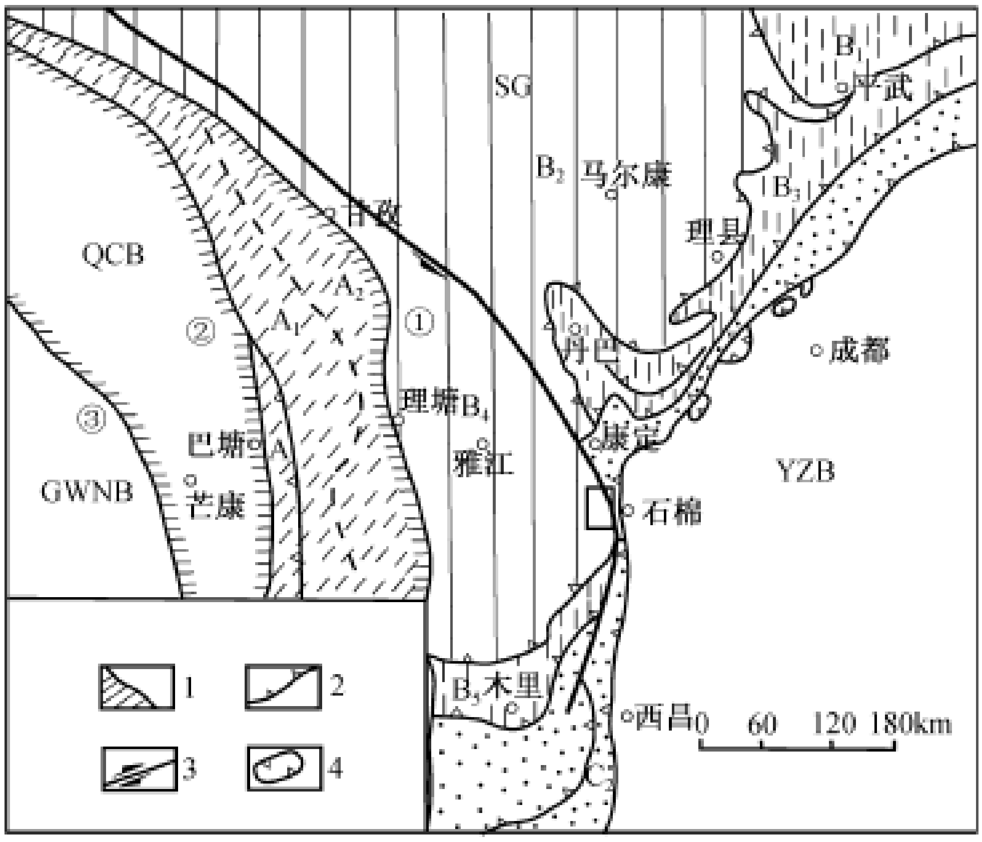


图 7-2　区域构造位置图

（据许志琴、侯立玮等，1991）

1—蛇绿混杂岩带；2—滑脱逆冲带；3—平移断层；4—飞来峰；A—西部结合带；A_1—义敦火山岛弧带；A_2—主动陆缘复理石增生楔；A_3—中咱推覆体；B造山带包体；B_1—摩天岭逆冲-滑脱叠置岩片；B_2—雅砻江逆冲-滑脱叠置岩片；B_5—木里逆冲-滑脱叠置岩片；C—造山带前缘逆冲楔；C_1—龙门山前缘逆冲带；C_2—盐源前缘逆冲带；①—甘孜-理塘蛇绿混杂岩带；②—金沙江蛇绿混杂岩带；③—澜沧江蛇绿混杂岩带；GWNB—冈瓦纳大陆；QCB—羌塘-昌都微大陆；YZB—扬子克拉通；SG—松潘-甘孜造山带

料分析，斜长角闪岩、角闪片岩，其原岩为幔源成因的变质基性岩，长英质变质岩可能是酸性火山岩或正常沉积岩。

区域岩浆岩活动比较频繁，尤其是在地槽发展时期更为剧烈。古元古代雏地槽时期大量火山的喷溢，基性火山岩的大量沉积提供了金的物质来源。中新元古代裂陷地槽也伴随有火山岩的沉积，但以酸性岩为主，岩石含金丰度不高。晋宁—澄江运动地槽褶皱回返伴随有中酸性岩浆的侵入，产生岩浆期后的残余热液，对本区的金矿形成起着重要作用。另外，康定群中出现有不同期次和不同类型的岩脉，特别是基性岩脉（辉绿岩脉）更为发育。已知的矿床、矿点均有基性脉岩相随，尤其是钙碱性的基性岩脉对金矿形成作用不可忽视。本区地台活动时期还有海西期的基性岩浆活动和燕山—喜马拉雅期的酸性岩浆侵入。

本区构造演化十分复杂，历经多次构造变动。区域展现的主要是南北向构造带，由“康定杂岩”构成核部，震旦系及其以后的古生界组成翼部的南北向鸡心梁子复式背斜和南北向的大渡河断裂带及红锋断裂带等主干构造组成。其次通过航卫片解译（成都地质学院，1990；四川省遥感站，1993），区域内还发育有北西、北东、北北东向的密集线性构造和一系列的环行构造。产在康定群中的金矿则集中在大渡河断裂带的西侧上盘岩石中。大渡河断裂带由多组断裂组成，在走向和倾向上都有分支复合现象。断裂切割了康定群、盐井群、震旦系、古生界和三叠系，为长期发展、多期活动的断裂带。断裂带破碎强烈，

构造岩复杂，且规模巨大，延长上百公里。

通过泸定-孔玉地区康定群4条剖面432件痕金分析样品统计（成都地质学院，1990），康定群金的丰度值为4.36×10^{-9}，大于地壳的丰度值3.5×10^{-9}，也大于地盾区的丰度值3.4×10^{-9}（黎彤，1965）。表明康定群分布区是一个金相对集中的地球化学区，具有形成金矿区的区域地球化学背景条件。另外，黎彤（1997）研究认为，碲在我国大陆岩石圈突出地富集，其丰度系数高达23.5，反映其富集程度大大超出其它元素。而且我国岩石化学资料中的碲含量，一般都比国外同类资料高出1～2个数量级，因此也不排除全球大陆岩石圈碲丰度偏低的可能性，这就会导致我国大陆岩石圈中碲的异常富集。四川大渡河两岸发现的石棉独立碲（金）矿床，说明了碲元素在此高度富集成为工业矿床，康定黄金坪与白金台子金-碲化物型矿床具有特殊的Te-Au-Ag元素组合，笔者据此推测认为大渡河金矿田区域具有碲的异常富集。

第三节　四川大水沟碲化物脉型独立碲矿床地质及矿床地球化学

一、矿区构造控制特征

本区地处槽台接合部位，安宁河深大断裂旁侧地质构造十分复杂。区域上主要构造为NNW向大渡河韧性剪切带。次级的滨东韧性剪切带和西油房韧性剪切带将矿区分为洪坝、大水沟和蟹螺三个构造岩片（图7-3），即“两带三片”的基本构造格架。

（一）滨东滑脱-推覆韧性剪切带

位于九龙县洪坝乡滨东，是分割洪坝构造岩片和大水沟构造岩片的主界面。剪切带总体呈NNE—SSW走向，出露宽度大于1000m。

剪切带主要发育在二叠系三道桥组内。剪切带面理构造发育，由云母、柱状矿物集中成带出现。剪切带发育的动力变质岩石有含透闪方解糜棱岩、含石英方解糜棱岩、方解糜棱岩、绢云方解糜棱岩和糜棱岩化大理岩等。剪切带内特征变质矿物有透闪石、白云母和绢云母等，其动力变形变质温压环境大致相当于低绿片岩相，为浅—中地壳层次变形的产物。

构造分析表明，剪切带形成于晚三叠世末，与自北向南的滑脱变形有关。剪切带在后期变形过程中产生重褶，形成间隔中破劈理，并切割先存糜棱面理，此外尚被脆性逆冲及平移断层切割。破裂糜棱岩中，采用石英的电子自旋共振法测得的年龄为15.9Ma，表明最新的一次强烈改造发生在第三纪中新世。

（二）西油房逆冲-推覆韧性剪切带

位于石棉县蟹螺乡西油房，是分割大水沟构造岩片与蟹螺构造岩片的主界面，也是惯称的“槽谷”分界断裂。

剪切带总体走向为南北，北延切割滨东滑脱剪切带。剪切带沿倾向产状变化较大，总体向西倾斜。

带内动力变质类型主要为长英质糜棱岩、碎斑糜棱岩、绢云（绿泥）千枚岩、钙质千糜岩和糜棱岩化砂岩等。岩石具糜棱结构、残斑糜棱结构、眼球状构造、透镜状构造和条带状构造。碎斑以石英为主，次为长石和方解石。

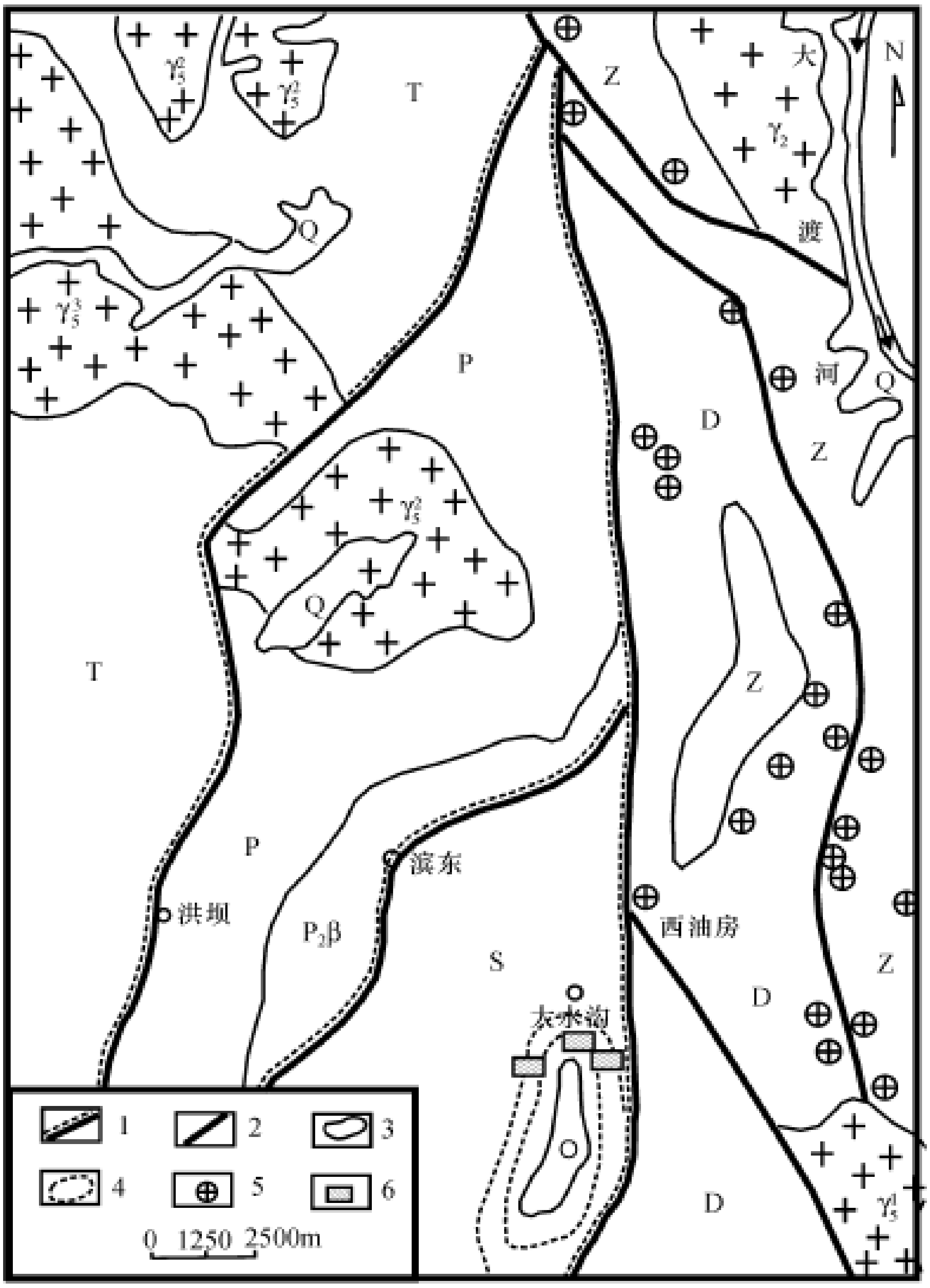


图 7-3　碲独立矿床产出地质背景略图

Z—震旦亚界；O—奥陶系；S—志留系；D—泥盆系；P—二叠纪；$P_2\beta$—玄武岩；T—三叠系；Q—第四系；γ_2—晋宁期花岗岩；γ_5^1—印支期花岗岩；γ_5^2—燕山期花岗岩；γ_5^3—喜马拉雅期花岗岩；1—推覆韧性剪切带；2—断（层）裂带；3—地层界线；4—热穹窿体；5—金铜矿（床）点；6—蹄矿（床）点

（三）大水沟穹窿体

大水沟穹窿体位于西油房至湾坝河地带，大致呈 NNE 走向，长约 10km。该穹窿由奥陶—志留系变质岩系组成（图 7-4），四周被 NNW 向、近南北向、NNE 向断层切割，构成一近菱形块体。从遥感地质特征（图 7-5）及围岩蚀变强弱变化规律来看，该穹窿体系深部岩浆拱顶而成。大水沟碲矿床即位于该穹窿体北倾伏端。

二、矿区地层及其变质作用

本区西部属巴颜喀拉地层区玛多 - 马尔康地层分区雅江小区，东部属扬子地层区上扬子地层分区九顶山小区。因此，现以不同岩片自西向东分别简述如下。

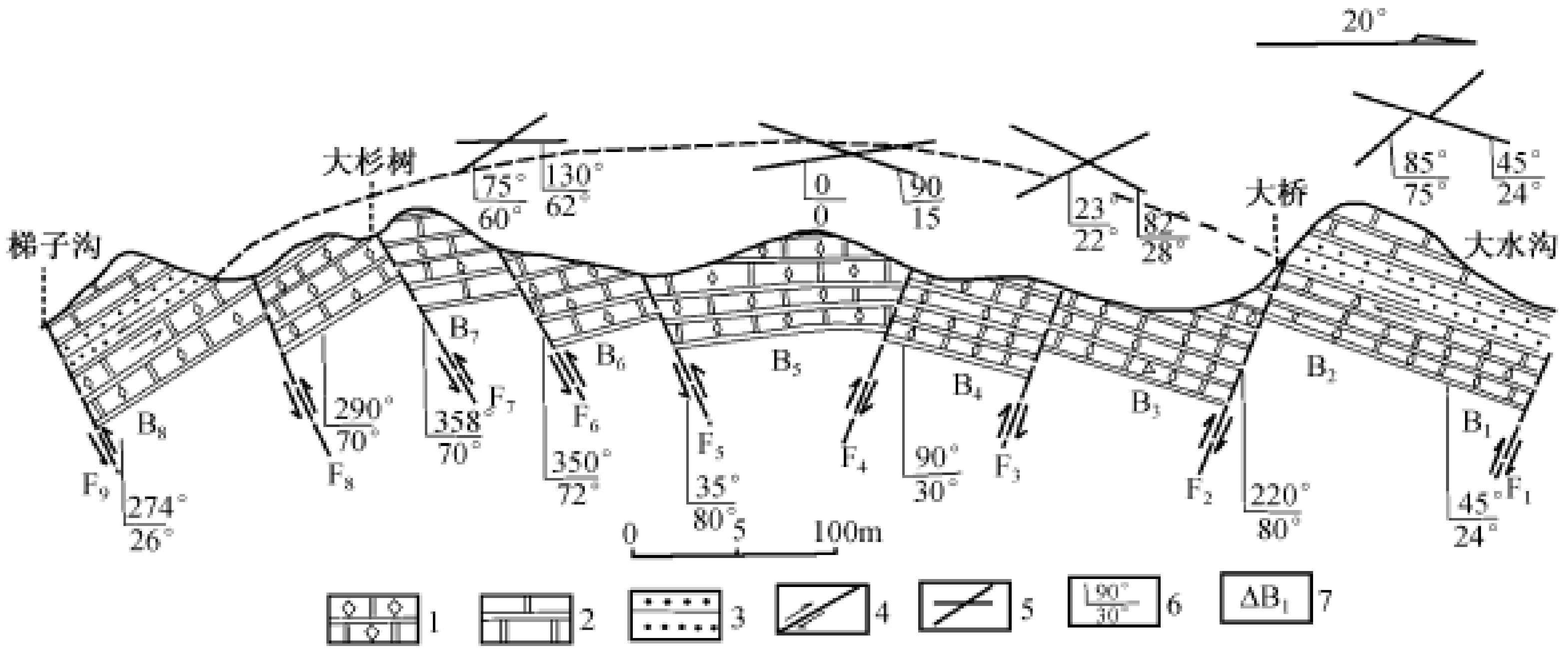


图 7-4 大水沟穹窿构造剖面

1—粗晶大理岩；2—中晶大理岩；3—含电气石变砂岩；4—推测断层；
5—剪切理；6—地层或节理产状；7—标本位置及编号

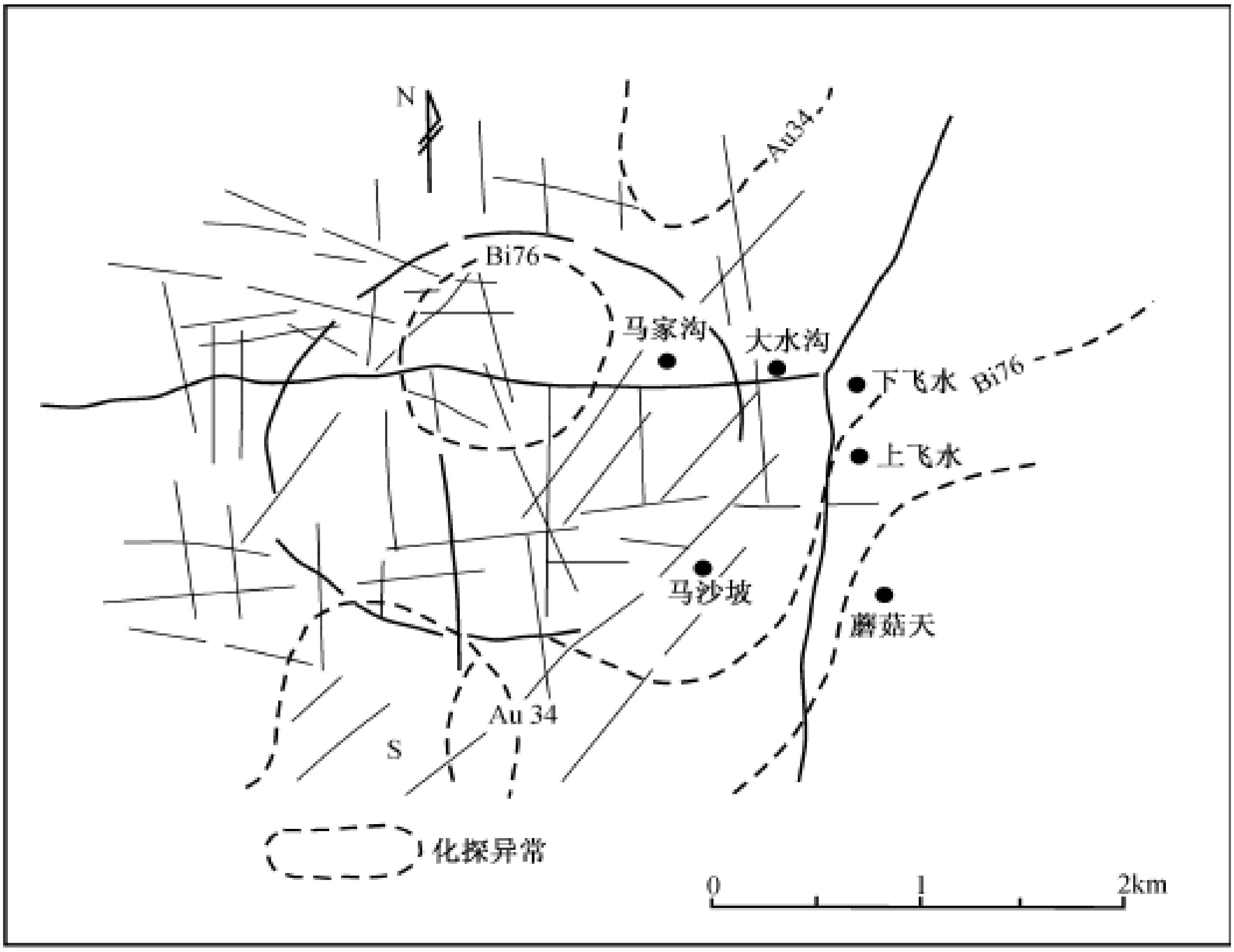


图 7-5 大水沟环形构造与碲矿（床）点及 Bi、Au 异常

（一）洪坝构造岩片

出露地层由老至新为：泥盆系灰黑色硅质微晶泥质灰岩、硅质板岩；下二叠统三道桥组大理岩，上二叠统大面包组变质玄武岩、板岩和大理岩；中、下三叠统浅变质碎屑岩夹

碳酸盐岩。

（二）大水沟构造岩片

出露地层为奥陶—志留系中浅变质碎屑岩、碳酸盐岩夹基性火山岩。此地层构成NNE向穹状背斜，即大水沟穹窿。

据四川省区调队大水沟—湾坝实测地层剖面资料，可将穹窿体地层分为如下九个岩性段：

Ⅸ 灰岩夹灰绿色砂质绢云母片岩及薄层结晶灰岩。厚187m

Ⅷ 灰绿、绿灰色含钙质黄铁矿绢云母片岩、板岩。厚910m

Ⅶ 深灰色条纹状、薄层细晶大理岩、绢云母砂质片岩。中、下部为变质砂岩与呈片状细晶大理岩不等厚互层；上部为绢云母片岩、变质砂岩与薄层大理岩互层。厚648m

Ⅵ 深灰色变质砂岩、绢云母片岩，含较多石英脉。厚143m

Ⅴ 灰、深灰色薄层状、条带状微晶大理岩。厚466m

Ⅳ 灰、深灰色绢云母砂岩夹板岩，见黄铁矿集合体。厚893m

Ⅲ 灰色条纹状、条带状中、细晶大理岩，具绢云母化、绿泥石化和黄铁矿化。厚403m

Ⅱ 深灰色含黄铁矿、电气石角闪片岩、角闪石榴石片岩，为区内硫铁矿、碲矿的主要赋矿层位。厚93m

Ⅰ 白色厚层块状条带状粗晶白云大理岩，局部见硅化、磁黄铁矿化，在马沙坡矿段内为碲金矿化层位。厚200m

穹窿体核部为蚀变粗—巨晶大理岩，层理清晰，产状平缓，两翼地层对称。远离核部地层产状变陡，向上、向两翼过渡为杂色条带状中—细晶大理岩、绢云母片岩、板岩及变基性火山岩（深灰色含黄铁矿、电气石角闪片岩、角闪石榴子石片岩）。变基性火山岩的变质程度已达角闪岩相，为碲矿体的主要赋矿层位。

（三）蟹螺构造岩片

本构造岩片自下而上发育有新元古界（震旦亚界）浅变质碎屑岩、碳酸盐岩夹基性、酸性火山岩；志留系茂县群千枚岩、大理岩、白云岩、变质砂岩夹变质酸性火山岩；泥盆系棒达组深灰、黑色含炭质绢云板岩、粉砂质绢云板岩夹变质石英杂砂岩、细砾岩等。

（四）变质作用

本区洪坝构造岩片和大水沟构造岩片构成一自西向东的连续递增变质带体系，表明它经历了共同的变质过程。构成递增变质带的特征是变质矿物沿区内早期的滑脱剪切面理（S）定向分布，表明递增变质带的形成与自北向南的滑脱剪切事件有关。变质作用属构造动力热流变质作用类型。

蟹螺构造岩片内无明显的变质分带。区域变质矿物均沿褶皱劈理（SI）定向分布，特征变质矿物为绢云母、绿泥石和钠长石，变质过程无明显热扰动。变质作用与区域同造山收缩变质作用有关，属区域低温动力变质作用类型低绿片岩相。

沿大水沟穹窿体核部，在区域低温动力变质带上出现叠加的热接触变质作用，其变质带可划分为黑云母带和绿泥石带。叠加热接触变质带呈长椭圆状，长轴近南北向，并切割区域递进变质带。热接触变质带的存在预示着大水沟地区可能有隐伏岩浆岩体。

三、火成岩及脉岩

区内火成岩出露广泛，主要有晋宁期的花岗岩、石英闪长岩等侵入岩，分布于蟹螺岩片以东；前中泥盆统变酸性火山岩，分布在蟹螺岩片南侧江坝及其以南地区；海西期的基

性岩、超基性岩主要在蟹螺岩片和洪坝岩片中出露，其中还分布大量的二叠纪峨眉山玄武岩；印支期、燕山期和喜马拉雅期的花岗岩、二长花岗岩、闪长岩、石英闪长岩等侵入岩或脉岩，在区内及相邻地区广泛分布。

在大水沟地区还产出较多的辉绿岩脉、碳酸岩脉和石英脉。根据卫星遥感解译结果，区内若干环形影像可能是隐伏火成岩体所致。

辉绿岩脉多呈顺层的岩床产出，一般宽数米，个别的不足 1m。岩石呈暗黑色、灰绿色，多具斑状结构，其斑岩为具长石板状假晶的碳酸盐和绢云母集合体，基质多为次生蚀变矿物之微粒集合体。原生矿物仅残存少许斜长石和金属矿物，而次生蚀变的碳酸盐矿物可多达 70%，绢云母达 20%，绿泥石和氧化铁约为 5%。

石英脉在研究区包括矿区内十分发育，它们多产于志留系变质地层中，或产于断层附近，或产于岩浆岩中。石英脉多呈不规则状、透镜状，规模大小不等，一般长数十米，宽不及 1m。石英脉中常含金属硫化物，还常见电气石石英脉。

碳酸盐脉主要为白云石脉，有少量方解石脉，在矿区及外围分布广泛，在矿区内主要产于志留系地层中。白云石脉明显分布为两期。早期白云石脉多因铁染而呈褐色或黄褐色，结晶颗粒粗大，且因受后期构造影响而破碎，与磁黄铁矿脉同期或稍早；晚期白云石脉呈灰白色，颗粒较前者稍细小，无铁染现象，也碲矿化同期。在白云石脉中常有白云母，有的含有少量硫化物。白云石脉是碲的重要载体，无论是矿区还是外围，白云石脉中的碲含量明显高于其它地质体。

研究区脉岩与矿化关系密切，如辉绿岩中有黄铁矿化、黄铜矿化；石英脉中除含有大量的黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿等硫化物矿的外，还有金，如地宝硐、芍药槽、溜沙坡等地的铜矿、调坪、大岩房等地的金矿，梯子沟等地的铅锌矿。区内广泛发育的碳酸盐（白云石）脉，与硫铁矿、碲矿密切相关。

四、热液蚀变

热液蚀变主要为高温热液蚀变组合，蚀变带明显沿构造带发育，蚀变矿物颗粒粗大。蚀变类型主要为碳酸盐化、黑云母化、白云母化、硅化、绢云母化、角闪石化、绿泥石化、钠长石化、黄铁矿化等。

碳酸盐化分布范围广泛。碳酸盐矿物不仅是碲矿脉中主要的脉石矿物，也是一种非常发育的蚀变矿物。这些碳酸盐矿物以白云石为主，部分为方解石，有少量菱铁矿和菱镁矿。一般来说，在矿脉中白云石与方解石之比高于其周围的蚀变岩。

白云母化、绢云母化比较为普遍。近矿多为大片的白云母或白云母单矿物细脉，稍远离矿脉变为绢云母。

黑云母化、绿泥石化主要表现为：粗晶黑云母沿矿脉呈细脉状、团斑状分布，离矿脉稍远处，出现黑云母和绿泥石。

钠长石呈浸染状产于含矿的碳酸盐脉中，或与白云母一起分布在矿脉顶部及近侧。

硅化期次较多，在早期的各类蚀变及早期白云石脉、磁黄铁矿脉中均有零星分布，且因铁染而呈褐色；晚期发育成脉状，石英洁白，并与白云母共生。

黄铁矿化既有围岩中的中—细粒星散状黄铁矿，又有磁黄铁矿中的巨粒变生代晶黄铁矿，以及矿脉中的巨粒变生代晶黄铁矿，以及矿脉中的胶黄铁矿。

磁黄铁矿脉的围岩蚀变以黑云母化为特征。从矿脉向外蚀变岩依次为粗晶黑云母岩、

细晶长石石英黑云母岩、细晶石英黑云母阳起石岩、绿泥石阳起石岩。

含碲白云石脉的围岩蚀变以白云母化和绢云母化发育为特征。以矿脉向外围岩蚀变分带为方解石白云母带、石英绢云母方解石带、方解石石英绿泥石带和绿泥石阳起石岩。

含金石英脉的围岩蚀变主要为硅化、绢云母化和黄铁矿化。

五、脉型矿体及构造裂隙

矿区出露的地层是志留系通化群含炭泥质条带白云石大理岩夹钙质变基性火山岩（角闪片岩、角闪石榴子石片岩）。地层走向一般为 320°～350°，倾向 50°～80°，倾角 10°～30°。

矿区脆形变形阶段主要发育三期穿层节理。第一期 NNE 向和 NWW 向，共轭轴缓倾，擦痕表明为区域右旋作用力所致，其中 NNE 组形成等间距破裂带，并且直接控制碲矿脉、磁黄铁矿脉的产出。第二期 NE 向和 NW 向，第三期近 SN 向和 EW 向，均破坏矿体。

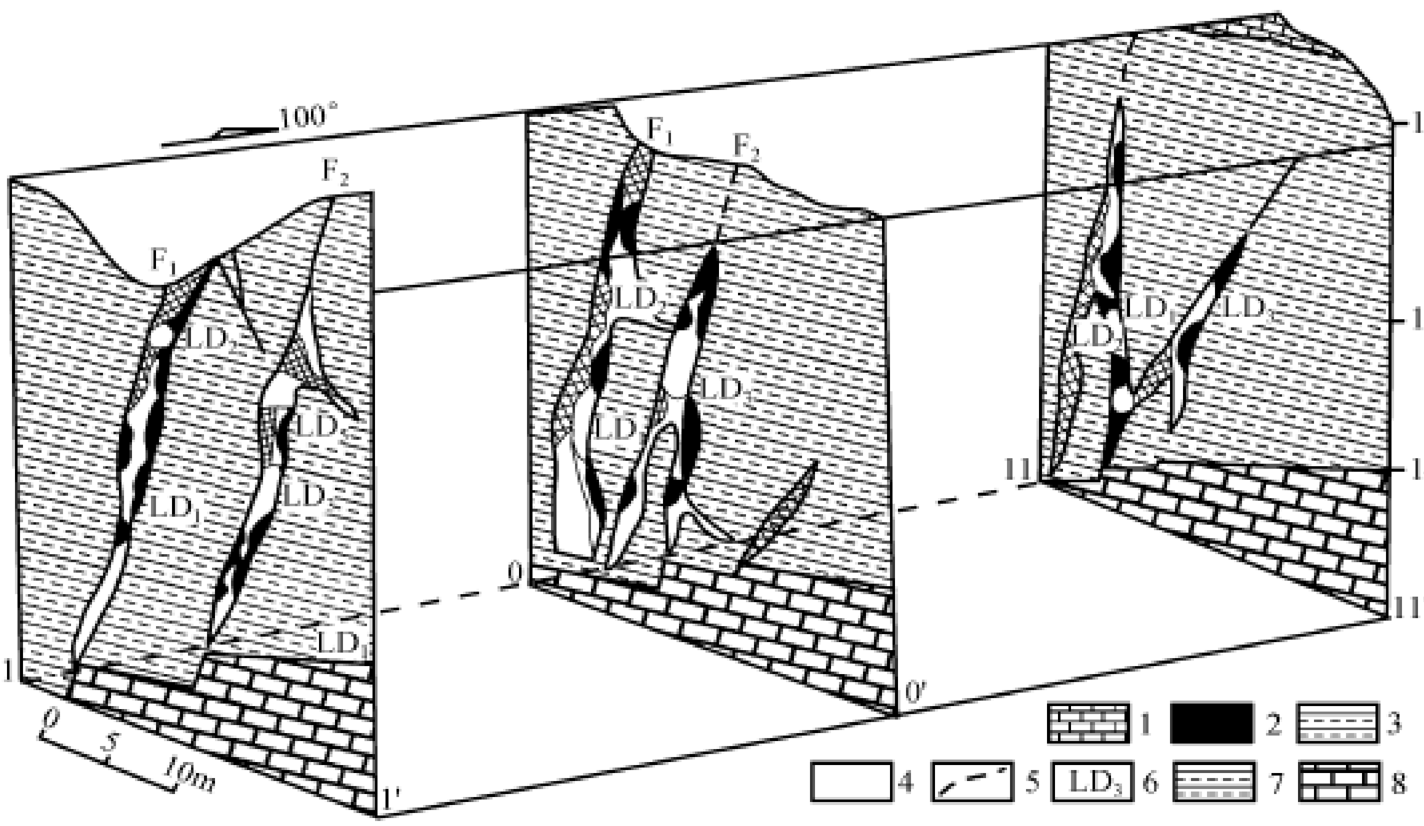


图 7-6 大水沟矿区 I—O—II 勘探线剖面联合素描图

（据骆耀南等，1996）

1—砂泥质大理岩及变质相界面；2—块状碲矿石（矿囊体）；3—块状磁黄铁矿矿石；4—白云石脉型矿石；5—剪切裂隙或破碎带；6—矿坑及采空区；7—变基性岩（片岩）；8—粗晶白云石大理岩

矿体呈脉状产于角闪片岩和角闪石榴子石片岩中（图 7-6），矿脉走向与地层斜交，走向 0°～20°，倾向一般为 270°～290°，倾角 40°～50°。含碲白云石脉（辉碲铋矿—磁黄铁矿—白云石）、磁黄铁矿脉、白云石脉沿追踪剪切—拉张裂隙充填。矿体顶板平直，与围岩界线清楚，常具碎裂和磨擦镜面；底板波状起伏，局部有交代现象。矿脉具有分支复合、膨宽缩窄和尖灭再现特征，在引张复合部位多为碲矿富矿囊，其中常见致密块状碲矿物矿石。

磁黄铁矿脉、白云石脉碲含量一般为 0.05%～n%。矿区共采富矿囊 5 个，最大者采出 12 吨富矿石，最小者采出 4 吨，碲品位均在 20%以上。晚期含金石英脉切穿早期矿脉，

金含量一般在 n～$n\times10$g/t。

六、矿石学与矿床矿物学

（一）矿石构造

常见的矿石构造有块状构造、网状构造、浸染状构造和角砾状构造等，说明碲矿化是沿早期硫化物脉、白云石脉的构造裂隙充填交代形成的。

(1) 块状构造：块状碲矿石中碲矿物含量占矿石中的矿物总量的70%以上，局部可见致密块状碲矿石。其中辉碲铋矿占绝大多数，其它的碲矿物含量较少，致密碲铋矿占绝大多数，其它的碲矿物含量较少，致密块状磁黄铁矿矿石亦含Te、Se、Au等元素。块状碲矿石产于矿脉交叉转折部位或穿插于磁黄铁矿脉中，呈矿囊产出。

(2) 网脉状构造：辉碲铋矿等矿物呈网脉穿插白云石或磁黄铁矿，磁黄铁矿、黄铁矿、黄铁矿等硫化物交代白云石脉均可构成网脉状构造。

(3) 角砾状构造：主要是碲矿物胶结磁黄铁矿角砾，偶见碲矿物脉穿插交代白云石脉残余的粗晶白云石角砾。常见白云石脉团块、角砾被磁黄铁矿所胶结。

(4) 浸染状构造：碲矿物在磁黄铁矿白云石脉中主要呈细脉浸染状或致密—稀疏浸染状分布。

（二）矿石结构

按成因可分为结晶结构、交代结构、固溶体分离结构等，它们代表成矿流体结晶结构组合以及矿物结晶过程中环境条件变化的标志。

(1) 结晶结构：辉碲铋矿多呈粗粒（可达3～5mm）片状堆晶结构，部分为鳞片状和柱粒状。白云石、黄铁矿和少量六方磁黄铁矿亦呈自形晶，绝大部分磁黄铁矿为半自形—他形晶集合体。自然金、黄铜矿、石英、碲铋矿、楚碲铋矿等矿物均呈它形结构。

(2) 交代结构：楚碲铋矿交代磁黄铁矿，后者呈文象结构；辉碲铋矿交代白云石，白云石呈残余结构；黄铁矿交代磁黄铁矿的现象也较为常见。

(3) 固溶体分离结构：主要是辉碲铋矿、硫碲铋矿中的其它碲矿物具有细粒、滴状、乳浊状、叶片状出溶结构。

(4) 变生结构：巨粒（几到几十厘米）黄铁矿代晶产于磁黄铁矿脉中。

（三）矿物成分

按室内显微镜下鉴定及电子探针分析结果，矿石中共有30多种矿物，其中以碳酸盐类、硅酸盐类、硫化物、碲化物为主，有少量氧化物类、自然元素类矿物。矿区内碳酸盐矿物极为发育，在磁黄铁矿脉及辉碲铋矿脉中均大量出现，并多以粗晶脉状产出，同时也是碲矿物的重要载体。

本矿床碳酸盐矿物主要为白云石、方解石、菱镁矿和菱铁矿。硅酸盐矿物也是主要的脉石矿物。硅酸盐矿物主要有白云母、普通角闪石、斜长石、绿泥石、钾长石等。其中角闪石、斜长石形成较早，绿泥石、钾长石等。其中角闪石、斜长石形成较早，绿泥石、钾长石次之，白云母、绢云母形成较晚。氧化物有金红石、钛铁矿、石英、磁铁矿、赤铁矿等。除石英多呈脉状产出外，其余氧化物多呈粒状零星分布。硫化物主要为磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿和方铅矿，其中黄铜矿多呈脉状、细脉状穿插在磁黄铁矿脉裂隙中；方铅矿呈粒状，量微。碲化物及含碲矿物中，辉碲铋矿约占总量的70%～80%，其次为楚碲铋矿、硫碲铋矿、碲铋矿，少量六方碲银矿、碲金矿，偶见软碲铜矿。自然元素矿物可见自

然金、自然银和自然碲。

1. 辉碲铋矿

是大水沟碲矿床的最主要的碲矿物。辉碲铋矿主要呈浸染状，亦可呈致密块状矿石产出，具有片状堆晶结构和自形粒状结构，通常矿物颗粒较粗，自形程度高，常与楚碲铋矿、碲铋矿等矿物共生。

辉碲铋矿呈铅灰色，金属光泽，{0001}底面解理完全。显微硬度实测15样点(VHN) 53～58Kg/ mm^2 (负荷30g，压时5s)，相当于摩氏硬度1～2，反射率 *R*g，*R*p 分别为56.90，48.50 (405mm)，60.2，51.60 (546mm)(毛景文等，1995)。

利用JEOL8800型电子探针对辉碲铋矿进行大量的测试，结果列于表7-4中。以S为1.000计算得到辉碲铋矿的晶体化学式为：$(Bi_{1.943}Fe_{0.006}Cu_{0.002})(Re_{1.943}S_{0.002})S_{1.000}$。地矿部综合利用研究所的探针分析结果为：Te 33.598%、Bi 60.876%、S 4.647%，还含较高的Se(0.20%～0.55%)、Ag(0.01%～0.23%)等元素(表7-5)，Te∶Bi∶S原子数比为1.886∶2.076∶1.083，明显富硫和铋，亏损碲。

表7-4 辉碲铋矿的电子探针分析结果(w_B/%)

	S	Fe	Cu	Te	Bi	Se	总量
1	4.64	0.04		35.84	58.66		99.18
2	4.63	0.01	0.04	36.05	58.39	0.01	99.13
3	4.71	0.01		35.71	57.94	0.02	98.39
4	4.78	0.03		36.01	58.19		99.01
5	4.81		0.01	36.29	58.66	0.02	99.79
6	4.81			36.26	59.48		100.55
7	4.68			35.84	59.02	0.05	99.59
8	4.81	0.01		36.20	57.61	0.05	98.68
9	4.95			36.88	57.98	0.03	99.84
10	4.95	0.01	0.01	36.35	58.63		99.59
11	4.78	0.06		35.80	57.69	0.06	99.39
12	4.78			35.86	58.25	0.03	98.95
13	4.42	0.08	0.08	35.59	58.41	0.02	100.60
14	4.28	0.00	0.00	35.74	60.32		100.34
15	4.78	0.00	0.10	35.58	60.50		100.95
16	4.64	0.65	0.00	35.35	60.07		100.71
17	4.66	0.00	0.00	35.46	60.86		100.98
18	4.54	0.00	0.00	36.26	59.48	0.01	100.44
19	4.51	0.01	0.01	36.29	58.66	0.02	99.50
20	4.56	0.00	0.00	36.01	58.89	0.00	99.51
21	4.58	0.00	0.00	35.86	59.28	0.03	99.79
22	4.52	0.08	0.08	35.59	58.41	0.02	98.70

测试单位：南京大学成矿作用开放实验室。

表 7-5　辉碲铋矿的电子探针分析结果（w_B/%）

样号	名称	采样位置	Te	Bi	S	Se	Au	Ag	Fe	Cu	总量
Au-8	辉碲铋矿	大水沟 LD_1-10	33.57	61.05	4.82	0.20	0.00	0.11	0.05	0.06	99.84
ST-g1	辉碲铋矿	大水沟 LD_2	33.90	60.18	4.81	0.34	0.00	0.23	0.04	0.03	99.53
ST-g1	辉碲铋矿	大水沟 LD_2	33.93	60.32	4.76	0.49	0.00	0.15	0.01	0.06	99.71
Au-10	辉碲铋矿	大水沟 LD_1-12	33.22	61.10	4.78	0.036	0.00	0.14	0.08	0.08	99.76
ST-g4	辉碲铋矿	大水沟 LD_2	35.22	59.32	4.32	0.35	0.00	0.12	0.06	0.08	99.57
LB-1	辉碲铋矿	大水沟 LD_1	32.64	61.86	4.51	0.44	0.00	0.01	0.04	0.06	99.56
LB-1	辉碲铋矿	大水沟 LD_1	33.75	61.08	4.44	0.24	0.00	0.13	0.01	0.07	99.72
LB-1	辉碲铋矿	大水沟 LD_1	32.37	62.28	4.78	0.21	0.00	0.15	0.05	0.00	99.84
LB-1	辉碲铋矿	大水沟 LD_1	33.78	60.58	4.60	0.55	0.00	0.16	0.02	0.05	99.75
平均值		$N=9$	33.598	60.878	4.647	0.353	0.00	0.133	0.040	0.054	99.701

测试单位：地矿部综合利用研究所。

选取块状辉碲铋矿样品，用南京大学的日本理义 D/MAX—3AX 射线衍射进行分析，衍射数据列于表 7-6 中。用最小二乘法求得辉碲铋矿的晶胞参数为：$a_0=4.247\times10^{-10}$m，$C=461.437\times10^{-30}\text{m}^3$。成都综合岩矿测试中心汤志凯分析的数据主要谱线：4.930（100）、3.122（74）、2.462（26）、1.969（20）、1.641（19）。

2. 楚碲铋矿

大水沟碲矿床中的楚碲铋矿交代呈残余片状，其中分布磁黄铁矿的文象状结构，或以晶间形式存在于辉碲铋矿与磁黄铁矿交界处，或独立包裹在辉碲铋矿当中，呈他形或条带状，其中可见定向排列的出溶碲矿物。

楚碲铋矿呈银灰色，金属光泽，一组底面解理｛0001｝发育较完全。用显微硬度计测得楚碲铋矿的显微压入硬度为 80.5kg/mm^2（15g 负荷），相当于摩氏硬度 3.1。在矿相显微镜下，它的反射色为白色，中等非均质性。与共生的辉碲铋矿相比，楚碲铋矿的反射率略高。用 MPV-I 型光电度计（标准为碳化钨）测得楚碲铋矿的反射率为：$\lambda=470$mm，$R=56.0\%\sim57.6\%$；$\lambda=546$mm，$R=58.0\%\sim59.9\%$；$\lambda=590$mm，$R=58.4\%\sim60.7\%$；$\lambda=650$mm，$R=60.3\%\sim61.8\%$。

使用南京大学 JEOLJXA8800 型电子探针对大水沟碲矿床中楚碲铋矿进行电子探针分析，标样为金属碲（Te）、金属铋（Bi）、金属锑（Sb）、金属硒（Se）、黄铁矿（Fe、S）、黄铜矿（Cu）。分析结果列于表 7-6 中。平均含量为：S（0.1%）、Fe（0.19%）、Cu（0.11%）、Te（37.78%）、Bi（61.40%）、Se（0.02%）。以平均含量计算得到楚碲铋矿的晶体化学式为：$(Bi_{0.980}Fe_{0.011}Cu_{0.006})(Te_{0.988}S_{0.011}Se_{0.001})$。在地矿部综合利用研究所所做的电子探针分析结果为：Bi（61.745%）、Te（36.48%），原子数比 Te∶Bi = 0.986∶1.016，亦为碲亏损，其它元素尚有 S、Ag、Fe、Cu、Zn、As、Sb 等。

楚碲铋矿主要粉晶谱线为3.230(100)、2.364(36)、2.208(19)、2.004(25)、1.823

表 7-6　楚碲铋矿的电子探针分析结果（w_B/ %）

	S	Fe	Cu	Te	Bi	Sc	总量
1	0.05	0.14		39.50	60.29		99.99
2	0.04	0.09		37.79	29.76		98.68
3	0.02			37.70	61.42	0.01	99.15
4	0.08	0.40		37.69	61.44		99.61
5	0.05	0.04		37.93	61.84	0.01	99.87
6		0.05		37.53	62.23		99.81
7	0.04	0.28		38.52	62.87	0.01	101.72
8	0.90	0.84	0.78	36.46	58.81	0.04	97.83
9	0.07	0.25	0.44	37.36	61.06	0.03	99.31
9	0.05	0.12	0.24	37.19	61.33	0.04	98.97
10	0.05	0.12	0.24	37.19	61.33	0.04	98.97
11	0.04	0.12	0.22	37.44	60.18	0.02	98.02
12	0.02	0.11	0.06	37.54	60.68	0.04	98.45
13	0.01	0.05	0.07	37.38	61.97	0.01	99.49
14	0.03	0.10	0.01	40.66	59.87	0.02	100.69
15	0.03	0.26	0.01	41.42	57.17	0.06	98.95
16	0.01	0.05	0.07	37.39	61.97	0.01	99.48
17	0.00	0.05	0.00	37.53	62.23	0.00	99.89
18	0.08	0.40	0.00	37.69	61.44	0.00	99.59
19	0.02	0.00	0.00	37.70	61.42	0.01	99.15
20	0.04	0.09	0.10	37.79	60.76	0.00	98.68
21	0.04	0.29	0.00	38.53	60.88	0.02	99.76
22	0.05	0.04	0.00	37.93	61.84	0.03	99.86
23	0.07	0.25	0.44	37.36	61.06	0.04	99.21
24	0.02	0.11	0.06	37.54	61.68	0.04	99.45
25	0.05	0.12	0.24	37.19	61.33	0.02	98.97
26	0.04	0.12	0.22	37.44	61.18	0.04	99.02
27	0.90	0.84	0.78	36.46	60.31	0.00	99.33
28	0.06	0.14	0.00	39.50	60.20		99.99
29	0.01	0.13	0.00	37.12	63.27		100.98
30	0.00	0.00	0.00	37.45	63.50		100.96
31	0.03	0.33	0.00	36.71	63.75		100.82
32	0.00	0.03	0.00	37.66	63.07		100.76
33	0.01	0.18	0.00	35.57	63.56		99.33
34	0.41	0.35	0.15	37.81	61.81		100.54

测试单位：南京大学成矿作用开放实验室。

(10) 和 1.615 (8) (表 7-7)。从表 7-7 中不难看出，四川大水沟的楚碲铋矿的衍射数据与已发表的数据基本吻合。由于楚碲铋矿和辉碲铋矿相伴生，而且二者颜色相近，难于区别，人工选出的楚碲铋矿不纯，因此未进行晶胞参数计算。

表 7-7　楚碲铋矿的 X 射线衍射数据

大水沟				日本 Tsumo (Shimazaki 和 Ozawa，1978)		合成 BiTe (JCPDS 31 - 202)	
①		②					
I/I_0	D	I/I_0	D	I/I_0	D	I/I_0	D
		60	4.797	弱	4.78	60	4.78
		30	3.780	非常弱	3.78	40	3.79
600	3.230	100	3.29	很强	3.23	100	3.24
36	2.364	80	2.368	强	2.36	80	2.37
19	2.208	30	2.215	强	2.21	80	2.22
		50	2.169			40	2.18
25	2.004	30	2.004	中强	2.01	80	2.00
10	1.823			强	1.825	80	1.830
		20	1.660	非常弱	1.663	40	1.663
8	1.615	40	1.620	中强	1.617	80	1.620
						20	1.556
		40	1.489	强	1.487	80	1.487
		30	1.409	强	1.408	60	1.413
		30	1.401			60	1.401
		30	1.353			20	1.362
		20	1.336			20	1.333
		40	1.304	弱	1.306	60	1.309

注：①成都岩矿综合测试中心；②南京大学分析测试中心。

3. 自然金

主要呈明金形式产出，显微金次之，最大粒径超过3mm。一般呈细脉状、枝状或它形粒状、片状分布于白云石解理、石英裂隙中。3 件样品平均金含量 93.290%，银 5.580%，其它元素 1.155%。金的成色 894～963，平均 932 (表 7-8)。

表 7-8　金的化学成分与成色 (w_B/ %)

样　号	矿物	取样位置	Te	Bi	S	Se	Au
Au - 8	自然金	大水沟 LD_1 - 10	0.04	0.72	0.00	0.37	93.57
Au - 9	自然金	大水沟 LD_1 - 11	0.34	0.47	0.04	0.34	97.25
LB - 1	自然金	大水沟 LD_1	0.29	0.35	0.00	0.31	89.05
平均值		$N = 3$	0.223	0.513	0.013	0.34	93.290

样　号	矿物	取样位置	Ag	Fe	Cu	Ag/ Au	总量	成色
Au - 8	自然金	大水沟 LD1 - 10	5.08	0.07	0.16	0.05	100.01	936
Au - 9	自然金	大水沟 LD1 - 11	2.39	0.03	0.15	0.02	101.01	963
LB - 1	自然金	大水沟 LD1	9.27	0.06	0.08	0.10	99.59	894
平均值		$N = 3$	5.580	0.053	0.13	0.06	100.142	932

注：地矿部综合利用研究所探针室测试。

4. 磁黄铁矿

以六方晶系为主，块状磁黄铁矿中有少量的单斜晶系磁黄铁矿。六方磁黄铁矿含 Fe61.04%、S37.60%、Fe 原子百分比为 48.24%，按 2A2C 计算的晶胞参数 $a_0 = 6.8906 \times 10^{-10}$m，$c_0 = 22.9309 \times 10^{-10}$m。单斜磁黄铁矿含 Fe58.78%、S38.84%，原子数百分比 Fe46.50%，且具多种超结构类型，如 2B2A2C 和 2B2A4C，一般情况下 $a \approx 3.45 \times 10^{-10}$m，$C = 5.80 \times 10^{-10}$m，$B = \sqrt{3} A \approx 5.97 \times 10^{-10}$m。

5. 黄铁矿

包括胶状、自形—它形细粒和巨粒变生代晶几种。胶黄铁矿含 Te 最高可达 0.20%，代晶状黄铁矿含 Te 甚微（表 7-9）。化学分析结果表明，黄铁矿富 Co（0.38%～0.53%），贫 Ni（0.0006%～0.0007%），Co/Ni 比值在 543～883 之间。如此高的 Co 含量及 Co/Ni 比值，是岩浆热液黄铁矿的标型特征。

表 7-9　黄铁矿的化学成分（w_B/%）

样号	矿物	取样位置	Te	Bi	S	Se	Au	Ag	Fe	Cu	总量	备注
砂光-2	它形黄铁矿细粒	大水沟 LD_3	0.04	0.03	53.40	0.09	0.00	0.00	45.81	0.04	99.41	电子探针 地矿部综合利用研究所
LB	自形黄铁矿代晶	大水沟 LD_2	0.00	0.24	52.79	0.12	0.00	0.00	46.07	0.00	99.22	
ST-g4	胶黄铁矿	大水沟 LD_1	0.20	0.46	52.56	0.11	0.00	0.00	46.39	0.05	99.77	
LD1-6	黄铁矿	大水沟 LD_1	Fe	S	Co*	Ni*	Se*	Te*	Au*	Ag*	Co/Ni	化学分析 成都理工学院
			46.49	52.24	5300	6	7	16	0.0031	1.90	883	
LD1-6	黄铁矿	大水沟 LD_1	46.48	52.65	3800	7	6	15	0.0052	0.89	542	
LD2-3	黄铁矿	大水沟 LD_2	46.18	52.86			0.36	0.104				

注：带 * 元素的单位为 10^{-6}。

6. 黄铜矿

黄铜矿与黄铁矿组成晚期硫化物网脉状矿石，局部可形成富铜矿。据化学分析结果，黄铜矿富含金（平均 0.703%），Te、Se、Ag 含量也较高，而 Bi 含量低（表 7-10）。

表 7-10　黄铜矿的化学成分（电子探针 w_B/%）

样号	矿物	取样位置	Te	Bi	S	Se	Au	Ag	Fe	Cu	总量	备注
LB	黄铜矿	大水沟 LD_3	0.10	0.00	35.98	0.20	0.70	0.00	28.69	33.89	99.13	由地矿部综合利用研究所测试
TB-13	黄铜矿	大水沟 LD_1	0.10	0.16	33.11	0.18	0.00	0.08	30.58	35.77	99.98	
LB-1	黄铜矿	大水沟 LD_5	0.00	0.05	36.18	0.06	1.41	0.08	28.27	33.93	99.98	
平均值		$N = 3$	0.067	0.07	34.923	0.17	0.703	0.053	29.18	34.53	99.696	

7. 白云石

大水沟碲矿床中主要的脉石矿物为白云石，白云石有粗晶和细晶两种。粗晶白云石多呈碎斑状早于细晶（胶结物）形成。细晶白云石呈浅灰到浅黄色，含 Fe 及铁白云石成分高；而粗晶白云石呈白色，含铁、碲远不及细晶白云石（表 7-11）。

表 7-11　白云石的化学分析结果（%）

样号	矿 物	Fe	Ca	Mg	CO_2	Te	Ag	Ag
TB06	斑状粗晶白云石	3.57	15.99	4.77	24.03	0.0035	0.67	0.38
TB11	中粒白云石	6.41	21.18	12.11	41.12	0.234	0.66	1.24

由成都理工学院测试分析中心分析，Au、Ag×10^{-6}。

（四）矿石类型及化学成分

1. 自然类型

矿石自然类型按矿石组构和主要矿物成分划分为如下几种：

块状辉碲铋矿型：矿石矿物以辉碲铋矿为主，含少量其它碲矿物和白云石等，构成富矿囊，约占矿石总量的 10%。

星散浸染状白云石型：辉碲铋矿等均匀分布于白云石脉中，含自然金、六方碲银矿、白云母、石英、黄铁矿、钠长石等。占矿石总量的 30%。

细脉状磁黄铁矿型：在致密状磁黄铁矿脉中，后期叠加黄铜矿、黄铁矿细脉，或碲矿物细脉。

网脉状白云石型：磁黄铁矿、黄铁矿呈网脉状穿插于白云石脉中，含少量碲矿物和自然金。

星散浸染状石英型：碲矿物在石英脉中零星分布，偶见自然金，其它脉石矿物有白云母、钠长石和绿泥石等。

各种矿石类型的有用元素分析结果见表 7-12。

表 7-12　矿石自然类型及其有用元素含量

序号	矿石类型	Te	Bi	Cu	Au	Ag	As
		$w_B/10^{-2}$			$w_B/10^{-6}$		
1	块状辉碲铋矿型	33.64（2）	50.01（2）	1.44（1）	1.32（1）	186.7（1）	140（1）
2	细脉浸染状白云石型	13.18（2）	20.86（3）	0.58（2）	33.14（3）	91.12（3）	
3	星散浸染状白云石型	4.66（3）	7.59（3）	0.106（1）	23.79（3）	44.28（3）	
4	块状磁黄铁矿型	0.36（3）	0.62（2）	3.64（2）	2.26（3）	5.0（2）	25.2（6）
5	网脉状磁黄铁矿-白云石型	0.095（1）	0.147（1）	0.028（1）	0.19（1）	1.0（1）	
6	石英脉型	0.45（2）		0.03（1）	10.71（2）		

注：（　）内数字为样品数。

测试单位：Te、Bi—地矿部成都岩矿测试中心；Cu、Au、Ag、Se—成都理工学院测试中心。

2. 工业类型

根据矿石成分和性质可把矿石工业类型分为四种：碲（硫）化物型、含金碲石英型、含金碲碳酸盐型及含金碲硫铁矿型。其中块状碲矿物矿石和含金碲石英脉不多，矿化主要由白云石脉和磁黄铁矿脉构成，它们的化学组合分析结果如表 7-13 所示。

（五）矿化期次与矿物生成顺序

根据矿脉产状、矿石组构、矿物共生组合特征，把大水沟碲矿床的矿化作用分为三期：变质作用期形成磁黄铁矿脉和白云石（磁黄铁矿）脉；碲矿物形成于岩浆气液作用期；而晚期形成的含金碲石英脉与地下水热液作用有关。矿物生成顺序见表 7-14。

表 7-13 矿石化学成分组合分析结果（w_B/ %）

矿石类型	碳酸盐型	硫铁矿型
Te	0.85	0.15
Bi	1.23	0.20
S	5.77	27.65
Cu	0.074	0.27
Co	0.0095	0.036
CaO	20.45	
SiO_2	5.45	
MgO	11.21	
Al_2O_3	2.36	69.93（FeO + Fe_2O_3）
Fe_2O_3	4.43	
FeO	14.93	
CO_2	31.45	
Au	2.78	0.22
Ag	8.00	3.00
Se	0.42	

成矿综合岩矿测试中心分析。

表 7-14 成矿期、成矿阶段与矿物生成顺序一览表

期	变质热液		岩浆气液	地下水热液		表生期
	碳酸盐	早硫化物	碲化物	晚硫化物	硅酸盐	
阶段 / 矿物成分	白云石	磁黄铁矿	楚碲铋矿 - 辉碲铋矿	黄铁矿 - 黄铜矿 - 自然金	石英 - 绢云母	
白云石						
铁白云石						
方解石						
磁黄铁矿						
黄铁矿						
黄铜矿						
胶黄铁矿						
辉碲铋矿						
楚碲铋矿						
硫碲铋矿						
碲铋矿						
碲金矿						
六方碲银矿						
软碲铜矿						
自然金						
自然碲						
白（绢）云母						
石 英						
钠长石						
金红石						
碲铋华						
褐铁矿						

七、矿床地球化学

(一) 岩石中主成矿元素含量

为了查明研究区 Te、Bi、Au 等元素的丰度及其分布，银剑钊 (1996) 对研究区内不同岩石做了 Te、Bi、Se、As、Au、Ag、Cu、Pb、Zn 元素定量分析，结果列于表 7-15。从表 7-15 中可以看出：

表 7-15 不同岩类微量元素含量表 ($w_B/10^{-6}$)

序号	样号	样品名称	采样位置	Te	Bi	As	Se	Au	Ag	Cu	Pb	Zn
1	SL - 01	花岗岩	新场牛背山	<0.10	0.89	0.30	<0.10	0.001	0.01	20	<10	86
2	SL - 26	钾长花岗岩	丰乐乡三星村	<0.10	0.18	0.80	<0.10	0.002	0.01	4	63	42
3	SL - 22	花岗岩	大渡河边	<0.10	<0.05	0.30	<0.10	0.002	0.01	8	18	86
4	SL - 07	细粒大理岩	庙坪西侧	0.90	1.34	1.10	<0.10	0.002	<0.10	1	<10	98
5	SL - 19	片岩	矿区附近	<0.10	0.20	14.10	<0.10	0.001	0.01	26	13	78
6	SL - 12	片岩	庙坪附近	0.10	<0.05	<0.10	<0.10	0.018	0.06	122	12	122
7	SL - 17	细粒大理岩	梯子沟附近	2.50	5.09	1.00	<0.10	0.003	0.01	4	<10	38
8	SL - 18	条带状大理岩	梯子沟附近	<0.10	<0.05	5.60	<0.10	0.005	<0.01	2	10	41
9	SL - 16	中粒大理岩	梯子沟附近	<0.10	0.24	<0.10	<0.10	0.003	0.01	<1	<10	41
10	SL - 14	粗晶大理岩	庙坪东侧	<0.10	<0.05	<0.10	<0.10	0.003	0.06	<1	51	21
11	SL - 15	粗晶大理岩	梯子沟附近	<0.10	<0.05	<0.10	<0.10	0.003	<0.10	<1	<10	52
12	SD - 12 - 2	板岩	Ⅱ - Ⅲ矿带间	0.50	1.07	0.20	<0.10	0.006	0.02	50	<10	84
13	SD - 18	绿片岩	Ⅲ - 3号脉上盘	4.50	10.6	<0.10	<0.10	0.005	0.05	6	<10	142
14	SD - 32	板岩	Ⅰ - 4号脉上盘	4.70	9.17	0.20	<0.10	0.003	0.01	20	<10	99
15	SD - 43	绿片岩	Ⅰ - 1号脉上盘	2.70	4.05	0.20	<0.10	0.001	0.02	9	<10	197
16	SD - 38	绿片岩	Ⅰ - 1号脉下盘	5.50	1.13	1.20	<0.10	0.001	<0.01	3	<10	125
17	SD - 35	角闪石片岩	Ⅰ - 5号脉上盘	37.1	56.1	0.20	<0.10	0.013	0.06	81	<10	78
18	SD - 22	条带状大理岩	Ⅲ - 3号脉下盘	11.6	15.5	1.10	<0.10	0.004	0.01	4	<10	56
19	SD - 69	粗晶大理岩	大水沟沟底	0.20	0.52	0.60	<0.10	0.001	0.01	<1	<10	13
20	SD - 02	绢云母片岩	Ⅱ矿带东界坑道	1.10	2.66	<0.10	<0.10	0.002	0.01	34	<10	92
21	SD - 37	绢云母片岩	三坑Ⅰ - 5号脉上盘	11.00	15.50	3.60	0.30	0.036	0.04	212	<10	83
22	SD - 42	板岩	一坑Ⅰ - 1号脉上盘	4.60	5.98	0.20	0.40	0.002	0.01	130	<10	145
23	SD - 39	板岩	一坑Ⅰ - 1号脉下盘	99.10	117	0.40	<0.10	0.027	0.05	6	10	57
24	SD - 54 - 1	构造片岩	四坑道	56.80	84.6	32.8	0.70	0.094	0.06	6	<10	14
25	SD - 68	绿片岩	四坑坑口	0.40	1.05	0.60	<0.10	0.006	0.11	121	<10	164
26	SD - 49	条带状大理岩	四坑坑口	178	191	0.20	<0.10	0.006	0.12	3	<10	4
27	SD - 65 - 1	白云石(脉)	Ⅰ - 8号脉中	2.30	3.44	0.20	<0.10	0.003	0.03	3	<10	10

注：序号 20 - 26 为强蚀变岩石；序号 1 - 11 采自外围，其余采自矿区。（据银剑钊，1996）

(1) Te 含量变化范围从 $<0.10\times10^{-6}$ 到 178×10^{-6}。其中花岗岩中 Te 含量最低，$<10^{-7}$，接近于地壳克拉克值 (2×10^{-8}，黎彤，1994)；而变质岩中 Te 的丰度明显高于花

岗岩。在变质岩中，一般是片岩或板岩的 Te 丰度较大理岩要高；而大理岩的 Te 丰度又与其粒度成反比关系，即粗晶大理岩 Te 丰度低，往往接近于地壳克拉克值，而细粒大理岩 Te 丰度则较高。

矿区外围地层中 Te 丰度一般低于或接近于克拉克值，只有两件样品（表 7-15 中序号为 4 和 7）因采自铅锌矿点附近可能受蚀变作用影响而 Te 丰度接近或略高于克拉克值。而矿区受热作用的同类岩石均具有较高的 Te 丰度，且蚀变作用越强，Te 丰度越高。

(2) Bi 含量变化范围为 $<0.05\times10^{-6}$ 到 191×10^{-6}。矿区岩石的 Bi 含量亦明显高于区域岩石。区域岩石 Bi 含量变化于 $<0.05\times10^{-6}$～5.09×10^{-6} 之间，平均值为 0.74×10^{-6}。在矿区岩石中，片岩、板岩的 Bi 含量相对较高，而大理岩相对较低，并且条带状大理岩的 Bi 含量高于粗晶大理岩。

(3) Au 的含量变化不大，从 0.001×10^{-6} 到 0.094×10^{-6}，低于或接近于地壳中的克拉克值（0.004×10^{-6}），仅矿区内个别蚀变岩中 Au 丰度较高。

综上所述，主成矿元素在研究区内的分布特点主要是：矿区内岩石中的 Te、Bi 等元素含量明显高于区域上同类岩石，而矿区内岩石的蚀变作用越强，Te、Bi 含量越高，这就意味着矿质与赋存围岩关系不大，而主要与蚀变作用有关。也就是说，大水沟碲矿床的矿质主要不是来自研究区的花岗岩、变质岩，而是与引起热液蚀变作用的因素有关，而引起热液蚀变作用的重要因素可能是大水沟穹窿体下部的隐伏火成岩体。值得注意的是，条带状大理岩的 Te、Bi 含量高于粗晶大理岩，暗示部分 Te、Bi 可能因变质重结晶作用由条带状大理岩活化迁移出来。

（二）稀土元素特征

对大水沟碲矿床及外围 27 件样品进行了中子活化稀土元素分析，其中火成岩 13 件、变质岩 5 件、矿石 4 件和矿物 5 件。测试结果见表 7-15，有关稀土参数如表 7-16 所示。

表 7-16　大水沟碲矿床及外围岩、矿石和主要矿物稀土元素分析（$w_B/10^{-6}$）

序号	样号	测试对象		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
1	TM3	火成岩	辉橄岩	10.86	19.44	13.20	2.97	0.71	0.37	0.96	0.13
2	TM4		橄榄岩	13.61	21.53	10.89	3.15	0.84	0.49	0.92	0.10
3	TM6		纯橄榄岩	11.09	18.88	13.48	3.50	0.90	0.53	0.98	0.12
4	X6		斜长辉石岩	26.12	51.04	29.00	5.86	2.02	0.96	2.47	0.37
5	D2081		辉绿岩	16.70	26.70	21.51	5.91	1.90	0.86	2.24	0.28
6	X2		杏仁状玄武岩	19.05	34.83	24.72	4.51	1.12	0.80	1.91	0.29
7	TM1		细粒辉长岩	20.26	39.49	22.75	4.54	1.49	0.78	1.76	0.21
8	X5		中粒辉长岩	29.78	60.81	4.60	6.55	2.19	1.08	3.42	0.45
9	D2129		黑云二长花岗岩	28.20	53.36	20.62	3.61	0.97	0.44	1.18	0.17
10	D2130		中粒花岗闪长岩	27.23	55.47	24.22	3.24	0.97	0.37	1.11	0.14
11	X1		花岗斑岩	60.37	113.6	41.43	5.93	1.72	0.85	2.84	0.42
12	D3111		闪长玢岩	69.87	135.2	53.42	9.30	2.18	0.93	3.87	0.50
13	D2103		斑状角闪石英正长岩	40.35	86.92	43.15	7.18	1.97	0.52	1.57	0.20

续表

序号	样号	测试对象		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
14	I - B8	变质岩	变玄武岩	16.06	25.68	16.69	5.20	1.37	0.96	2.43	0.32
15	I - B2		绿泥绢云片岩	9.70	20.48	14.84	4.17	1.34	0.84	1.97	0.35
16	I - B4		角闪黑云钠长片岩	11.18	21.29	13.51	4.34	1.54	0.81	2.19	0.25
17	I - B6		黑云钠长片岩	2.97	5.19	2.82	0.87	0.26	0.23	1.05	0.16
18	I - B9		白云石大理岩	1.20	1.47	0.66	0.31	0.09	0.07	0.27	0.03
19	D - 1	矿石	硫化物石英脉型	1.53	2.42	1.23	0.71	0.35	0.12	0.18	0.03
20	D - 2		磁黄铁矿	0.28	< 0.01	< 0.01	0.12	0.16	0.03	0.16	< 0.01
21	D - 3		磁黄铁矿白云石型	0.54	< 0.01	< 0.01	0.14	0.18	0.17	0.60	0.05
22	D - 4		白云石型	0.44	< 0.01	< 0.01	0.39	0.19	0.23	0.45	0.03
23	D - 5	矿物	粗晶黄铁矿	0.15	< 0.01	< 0.01	0.18	0.18	0.22	0.36	0.04
24	D - 6		磁黄铁矿	0.28	< 0.01	< 0.01	0.35	0.06	0.05	< 0.01	0.03
25	D - 7		白云石	0.58	0.83	1.51	1.41	0.50	0.31	1.31	0.25
26	D - 8		石英	0.07	< 0.01	< 0.01	0.07	0.08	< 0.01	0.08	0.01
27	TB15		辉碲铋矿	0.40	< 0.01	< 0.01	< 0.01	1.25	0.69	0.21	< 0.01

测试单位：成都理工学院三系中子活化分析；序号 1～13 为外围样品，14～27 为矿区样品。

由表 7-16、表 7-17 可知：

(1) 稀土元素总量。火成岩类由超基性岩→基性岩→中酸性岩，其稀土元素总量明显具增高的趋势：即由 61.09 (3) →123.65 (5) →203.29 (6)。在火成岩稀土元素配分型式图（图 7-8）上，超基性岩位于下面，而中酸性岩类位于上部。变质岩类以变玄武岩最高为 87.69；次为片岩类，从 18.09 到 71.10，平均值为 52.99 (3)；大理岩最低，仅 5.54；在变质岩稀土元素配分型式图（图 7-7）上，两件片岩样与变玄武岩曲线相近，位于配分型式图的上部，大理岩样位于最下部。矿石的稀土元素总量很低，从 1.49 到 8.74，平均仅 4.63 (4)。矿物的稀土元素总量亦低，从 0.76 到 12.23，平均为 5.37；其中白云石较高为 12.23，辉碲铋矿为 7.79；石英最低仅 0.76，反映石英与任何稀土元素均不相容的特点。

(2) 轻稀土、重稀土含量及其比值。各类火成岩、变质岩中轻稀土元素含量均明显高于重稀土元素含量。火成岩类由超基性岩、基性岩到中酸性岩，其轻稀土元素平均值呈规律性增大，即 51.72→105.86→188.00，其轻重稀土元素比值亦规律性增高，即 5.09→5.94→12.39；变质岩类中，由变玄武岩、片岩到大理岩，轻稀土元素含量分别为 69.5、40.95 和 3.87，轻重稀土元素比值分别为 3.82、3.19 和 2.32。表明各类岩石具轻稀土元素富集的特点，在稀土元素分布型式图（图 7-7、图 7-8）上呈右倾型分布。

4 件矿石样和 5 件矿物样稀土元素分析表明，其轻、重稀土元素含量均低：矿石平均含量分别为 2.25 和 2.38，矿物的平均含量分别为 1.91 和 2.85；除 1 件矿石样 (D-1) 轻稀土元素含量高于重稀土元素含量外，其余 8 件样品轻重稀土元素比值均小于 1（平均值

括号内数字为样品数。

表 7-17　大水沟碲矿床及外围岩石、矿石及主要矿物的稀土元素有关计算参数

序号	样号	LREE	HREE	LREE/HREE	ΣREE	La/Sm	La/Yb	Sm/Nd	Eu/Sm	δEu	δCe
1	TM3	50.73	11.37	4.462	62.10	3.657	11.312	0.225	0.231	0.8676	0.6571
2	TM4	52.94	9.08	5.587	59.81	4.321	14.793	0.289	0.267	0.8929	0.6850
3	TM6	51.48	9.87	5.216	61.35	3.169	11.316	0.260	0.257	0.8692	0.6187
4	X6	121.89	19.10	6.382	140.99	4.456	10.575	0.202	0.345	1.1292	0.7386
5	D2081	78.53	17.61	4.459	96.14	2.826	7.455	0.275	0.321	1.1041	0.5646
6	X2	90.91	15.08	6.028	105.99	4.224	9.974	0.182	0.248	0.7873	0.6432
7	TM1	94.68	14.55	6.507	109.23	4.462	11.511	0.200	0.328	1.0548	0.7334
8	X5	143.3	22.62	6.335	165.92	4.547	8.708	0.131	0.334	1.0927	0.7560
9	D2129	112.33	9.73	11.545	122.06	7.812	23.898	0.175	0.269	0.9815	0.8439
10	D2130	117.68	8.68	13.558	126.36	8.404	24.531	0.134	0.299	1.0310	0.8450
11	X1	234.28	18.96	12.356	253.24	10.810	21.257	0.143	0.290	1.0004	0.8564
12	D3111	284.46	25.02	11.369	309.48	7.513	18.054	0.174	0.234	0.9245	0.8306
13	D2103	191.27	14.57	13.128	205.84	5.620	25.701	0.166	0.274	1.1589	0.8271
14	I - B8	69.50	18.19	3.821	87.69	3.088	6.609	0.312	0.263	0.8213	0.6231
15	I - B2	54.53	15.27	3.571	69.80	2.326	4.924	0.281	0.321	0.9642	0.6848
16	I - B4	55.49	15.61	3.555	71.10	2.576	5.105	0.321	0.355	1.1015	0.6949
17	I - B6	12.84	5.25	2.446	18.09	3.414	2.829	0.304	0.299	0.7859	0.7187
18	I - B9	3.87	1.67	2.317	5.54	3.871	4.444	0.470	0.290	0.8283	0.6341
19	D - 1	6.53	2.21	2.955	8.74	2.155	8.500	0.577	0.493	1.5983	0.7139
20	D - 2	0.57	0.92	0.620	1.49	2.333	1.750	> 120	1.333	3.7119	< 0.024
21	D - 3	0.87	3.04	0.286	3.91	3.857	0.900	> 140	1.286	1.6604	> 0.013
22	D - 4	1.03	3.35	0.307	4.38	1.282	0.978	> 390	0.487	2.0553	< 0.015
23	D - 5	0.52	2.92	0.178	3.44	0.833	0.417	> 180	1.000	0.9133	< 0.045
24	D - 6	0.70	0.94	0.745	1.64	0.800	> 28	> 35	0.171	0.5899	< 0.024
25	D - 7	6.20	7.03	0.882	12.23	0.411	0.443	0.934	0.355	1.0224	0.7975
26	D - 8	0.23	0.53	0.434	0.76	1.000	0.875	> 7	1.143	2.2917	< 0.097
27	TB15	1.67	6.12	0.273	7.79	> 40	1.905		> 125	> 2.4	< 0.017

注：①本表序号同表 7-16；②表中 LREE、HREE、LREE/HREE、及 REE 含内插外推的 Pr、Gd、Dy、Ho、Er 和 Tm 的估计值；③δEu、δCe 计算时标准化取 Herrman 球粒陨石值。

为 0.466×10^{-6})，辉碲铋矿仅 0.273，显示碲矿化具轻稀土元素亏损、重稀土元素相对富集的特点，其稀土元素配分型式明显不同于各类岩石，从而表明碲矿化可能主要与深部作用来源有关。

(3) 异常系数 δEu、δCe。Eu 是变价元素，一般情况呈 Eu^{3+} 与其它三价稀土离子性质相似而共同迁移，但在还原条件 $Eu^{3+}\rightarrow Eu^{2+}$ 便发生分离而形成有铕异常。

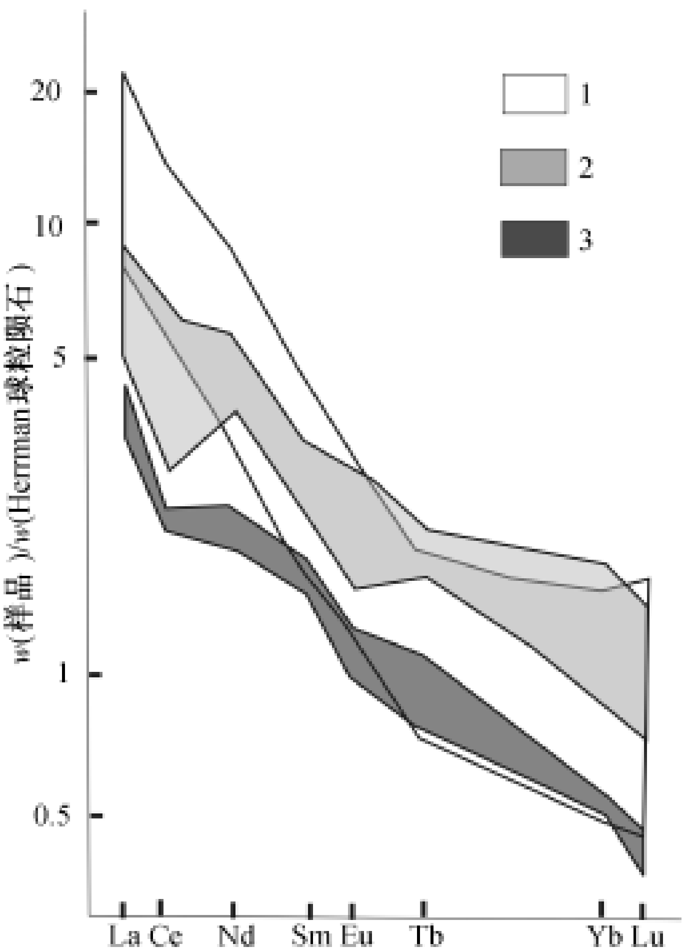


图 7-7　各类火成岩的稀土元素配分型式图

1—中酸性岩类；2—基性岩类；

3—超基性岩类

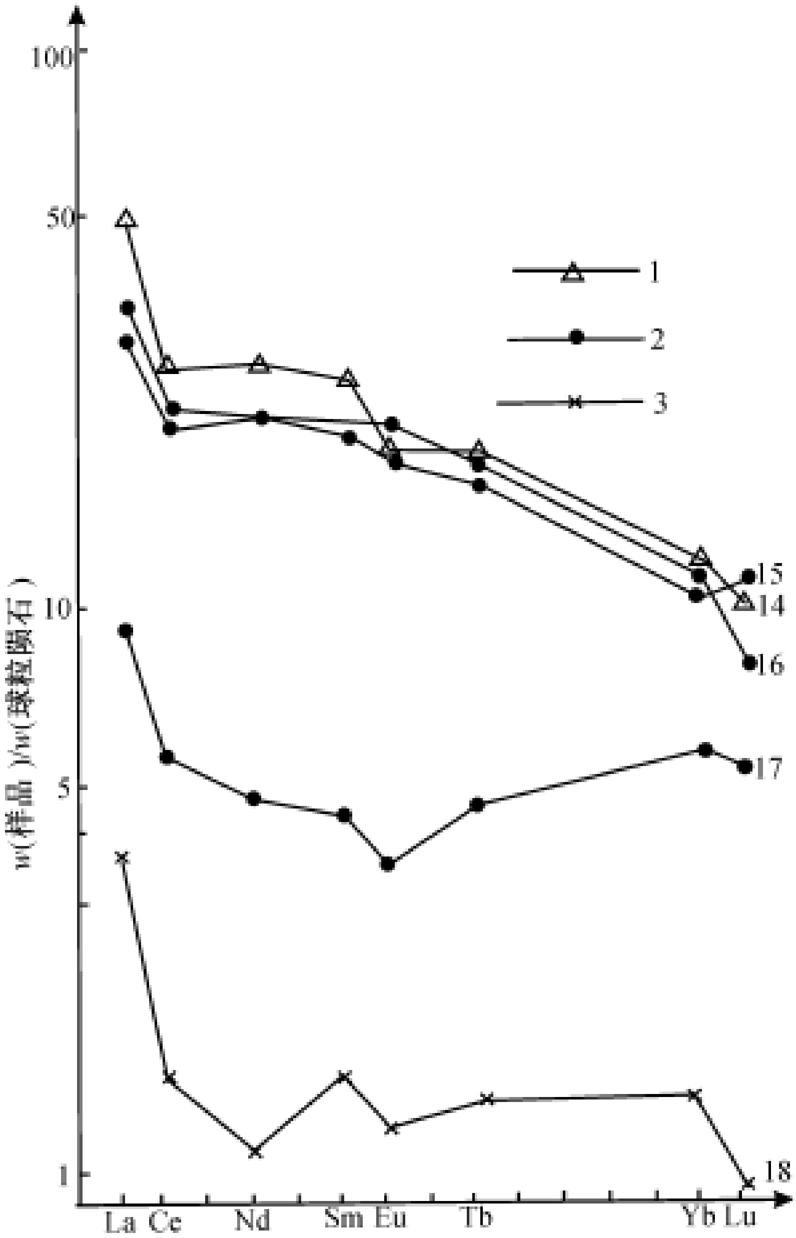


图 7-8　各类变质岩的稀土元素配分型式图

(序号同表 7-16)

1—变玄武岩；2—片岩类；3—大理岩

大水沟碲矿床不同类型岩石的 δEu 变化不大（0.7859～1.1589)。各类火成岩中 δEu 平均值以基性岩类最高，达 1.0536（变化范围 0.7873～1.1292)；次为中酸性岩类，其 δEu 平均值为 1.0193（变化范围 0.9245～1.1589)；超基性岩类相对亏损铕，其 δEu 平均值为 0.8766（变化范围 0.8676～0.8929)，略显负铕异常。变质岩中的 3 件片岩具不同铕异常，其 δEu 平均值为 0.9505（变化范围 0.7859～1.1025)；变质玄武岩和大理岩略具负铕异常，其 δEu 值分别为 0.8213 和 0.8283。

4 件矿石样明显具正铕异常，δEu 平均值为 2.2568（变化范围 1.5997～3.7719)。矿物的稀土元素除 1 件磁黄铁明显具负铕异常（δEu = 0.5125）和 1 件黄铁矿略具负铕异常外，其余 3 件均具明显的正铕异常，尤其是辉碲铋矿极度富铕，具强烈的正铕异常特点（图 7-9)。由此表明碲矿化可能与正铕异常有关，显示原岩富铕性质，与明显具负铕异常的磁黄铁矿并非同期产物，这与矿物阶段的划分相一致。故认为成矿元素 Te 可能主要源于具正铕异常的围岩或深部。

Ce 也是变价元素，一般情况下呈三价，即 Ce^{3+} 出现，此时与其它三价稀土元素离子的性质相似可共同迁移。但在氧化条件下可变为四价 Ce^{4+}，此时会因与其它三价稀土元素发

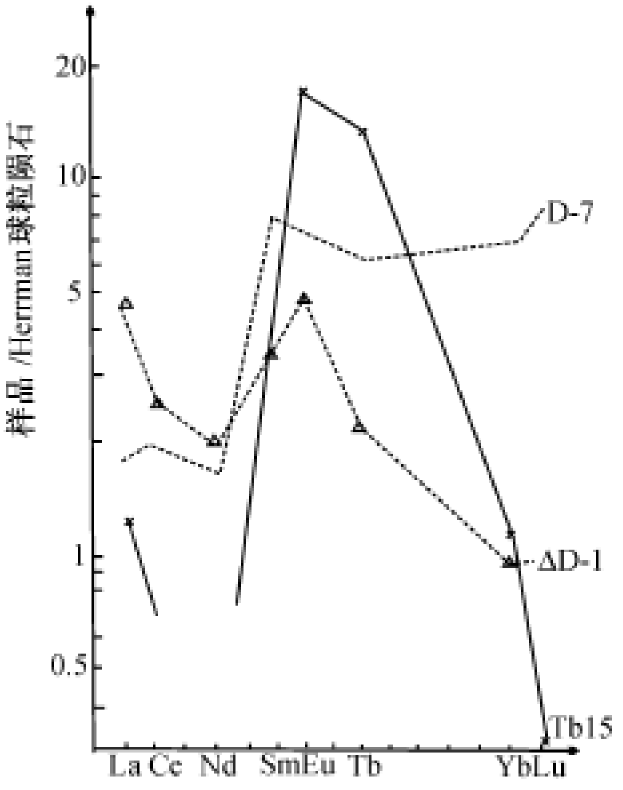


图 7-9 部分矿石、矿物稀土配分模式
（序号同表 7-16）

生分离而形成铈异常。

大水沟碲矿区及外围不同类型岩石的铈异常系数 δCe 变化不大（0.5646～0.8564），但却具有负铈异常的特点。各类火成岩中 δCe 平均值以中酸性岩类最高，为 0.8406（变化范围 0.8271～0.8564）；基性岩、超基性岩的 δCe 平均值为 0.6872（变化范围 0.5646～0.7560）和 0.6536（变化范围 0.6187～0.6850）。在火成岩稀土配分模式图（见图 7-7）上，基性、超基性岩类与中酸性岩类相比，明显具负铈异常（铈谷）的特点。变质岩类中，δCe 小于 0.72，且变化不大。其中片岩类为 0.6848～0.7187，变玄武岩为 0.6231，大理岩为 0.6341，在图 7-9 上明显呈负铈异常（铈谷）的特点。

4 件矿石和 5 件矿物样中，除 1 件矿石（D-1）和 1 件矿物（D-6）的 δCe 值分别为 0.7139 的 0.7975 外，其余样品的 δCe 均小于 0.1，表明碲矿化具有强烈的负铈异常特点；7 件样品（含辉碲铋矿）的 Ce 测试值均小于 0.01×10^{-6}，可见碲矿化时 Ce 的强烈亏损。

（三）铅同位素组成

大水沟碲矿床岩石、矿石等铅同位素测试样品共 15 件，其中磁黄铁矿和黄铁矿各 2 件、辉碲铋矿 3 件、石英 4 件、变质岩石和矿石各 2 件。样品的测试成果见表 7-18，计算的模式年龄及源区特征值见表 7-19。

表 7-18 大水沟碲矿床铅同位素组成

序号	样号	测试样品		测试结果		
				$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
1	TB—11	岩石	杂色大理岩	18.45	15.67	38.71
2	石—4		绿泥石片岩	19.76	15.61	38.37
3	TB—17	矿石	白云石-磁黄铁矿型	19.28	15.61	38.00
4	LB—1		粗晶白云石型	18.28	15.07	38.21
5	CD2—3	矿物	磁黄铁矿	18.68	15.59	38.25
6	LD4—YM—1		磁黄铁矿	18.443	15.649	38.772
7	LD1—1—2		黄铁矿	18.404	15.605	38.607
8	LD3—2—1		黄铁矿	18.537	15.604	38.615
9	Lb—23		辉碲铋矿	18.543	15.705	38.995
10	Lb—2		辉碲铋矿	19.18	15.56	38.33
11	TB—15		辉碲铋矿	18.89	15.62	38.52
12	CD2—12		石英	18.33	15.49	38.15
13	LD2—1		石英	18.465	15.705	38.806
14	Lb—12		石英	18.226	15.628	38.529
15	Lb—13		石英	18.523	15.546	38.411

测试单位：成都理工学院（序号 1～5，10～12），宜昌地质研究所五室（序号 6～9、13～15）。

表 7-19　大水沟碲矿床铅同位素源区特征值

序号	样 号	计算铅同位素比值		模式年龄 Ma	源区特征值		
		$\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}$	$\frac{^{208}Pb}{^{206}Pb}$		μ	ω	κ
1	TB - 11	0.849	2.098	224.7	9.597	38.075	3.839
2	石 - 4	0.790	1.942		9.460	30.401	3.110
3	TB - 17	0.810	1.971		9.460	30.965	3.168
4	LB - 1	0.824	2.090		8.499	31.669	3.606
5	LD2 - 3	0.835	2.048		9.424	34.307	3.523
6	LD4 - YM - 1	0.848	2.102	204.0	9.557	38.168	3.865
7	LD1 - 1 - 2	0.848	2.098	177.7	9.474	37.290	3.809
8	LD3 - 2 - 1	0.842	2.083	79.1	9.459	36.588	3.743
9	Lb - 23	0.847	2.103	200.8	9.656	39.058	3.915
10	LB - 2	0.811	1.998		9.371	32.190	3.324
11	TB - 15	0.827	2.039		9.478	34.640	3.537
12	CD2 - 12	0.845	2.081	85.8	9.257	34.773	3.635
13	LD2 - 1	0.851	2.102	257.5	9.667	38.733	3.878
14	Lb - 12	0.857	2.114	334.2	9.540	38.194	3.875
15	Lb - 1 3	0.839	2.074	76	9.347	35.270	3.650

计算参数 $a_0 = 9.307$，$b_0 = 10.294$，$c_0 = 29.476$，$\lambda_8 = 1.55125\times10^{-10}/a$，$\lambda_5 = 9.8485\times10^{-10}/a$，$\lambda_2 = 4.9475\times10^{-11}/a$。

(1) 铅同位素组成及其变化。大水沟碲矿床的岩石、矿石及矿物的铅同位素组成具有以下特点:

15 件样品的铅同位素组成变化范围较大，其变化率$^{206}Pb/^{204}Pb$比值最大，为 7.76% (变化范围 18.226～19.76，平均 18.667)；次为$^{207}Pb/^{204}Pb$，为 4.05% (变化范围 15.07～15.706，平均 15.578)；$^{208}Pb/^{204}Pb$ 变化 率为 2.55% (变化范围 38.00～38.955，平均 38.485)。表明该矿床铅同位素组成具异常铅特点，且样品相对富含放射成因^{206}Pb。

在同位素组成$^{206}Pb/^{204}Pb$中，11 件矿物的变化率为 4.97%，略低于 2 件矿石的铅同位素$^{206}Pb/^{204}Pb$变化率 (5.19%)。辉碲铋矿 (3 件) 的变化率为 3.22%，是矿物中最高的，且明显高于$^{207}Pb/^{204}Pb$和$^{208}Pb/^{204}Pb$的变化率。表明碲矿化可能与相对富含放射成因^{206}Pb的原岩有关。

在正常铅同位素演化图上，部分数据落于正常铅演化曲线之外及零时线右侧 (图 7-10)，亦显示其存在异常铅的特征。在卡农 (1961) 铅同位素三角图解上，样品数据点投于近 J—Pb 区域，显示其相对富含放射成因^{206}Pb的特点。说明 J—Pb 矿源的同位素组成是不均一的，或可能由两个以上来源的铅在成矿过程中相混合而成的。

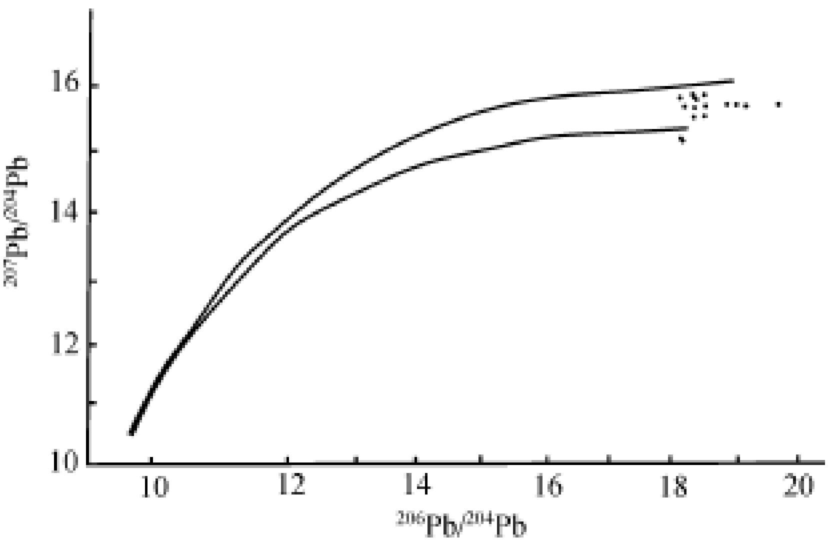


图 7-10　大水沟碲矿床铅同位素 $^{207}Pb/^{204}Pb$ - $^{205}Pb/^{204}Pb$ 图解

在铅同位素$^{208}Pb/^{206}Pb$—$^{207}Pb/^{206}Pb$

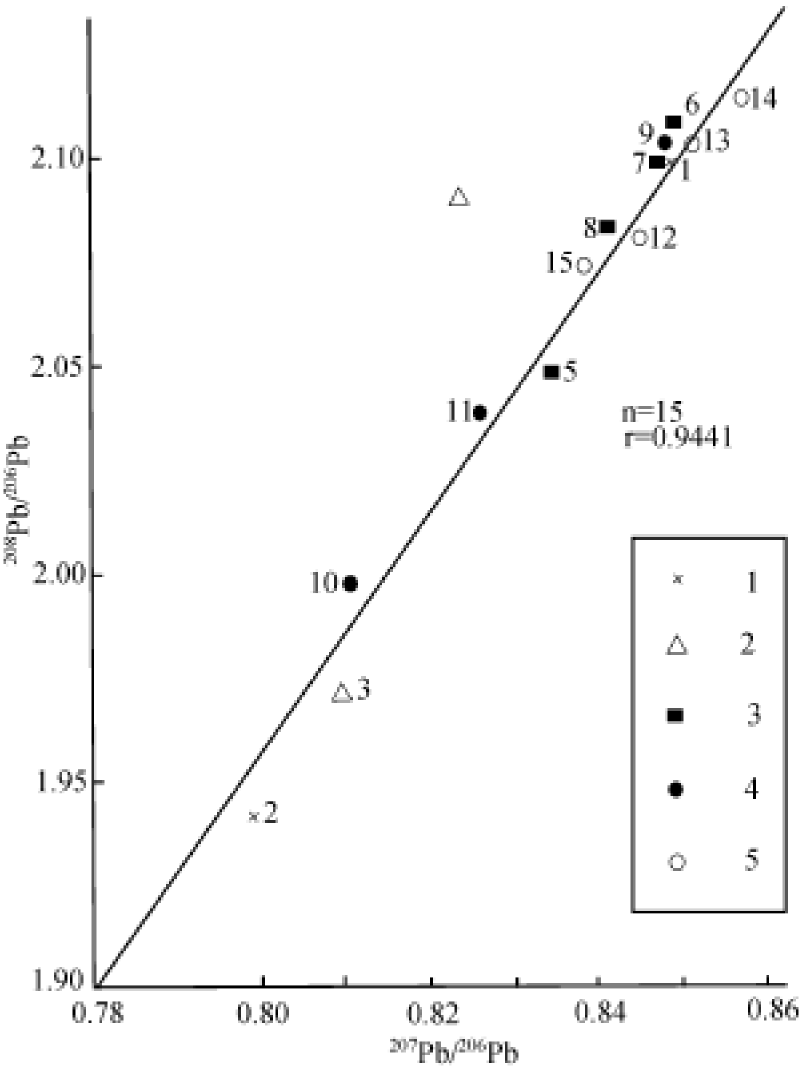


图 7-11 大水沟碲矿床$^{208}Pb/^{206}Pb$-$^{207}Pb/^{206}Pb$ 图解

(图中样号序号同表 7-17)

1—岩石；2—矿石；3—黄铁矿、磁黄铁矿；4—辉碲铋矿；5—石英

图解（图 7-11）上，具良好的线性关系(其相关系数 r = 0.994)。显示其矿物、矿石铅与岩石铅可能有亲缘关系，尤其是岩石铅样品点（序号 1、2）之间的矿石样品（序号 3）和辉碲铋矿（序号 10、11)。但除此之外，仍有部分样品未落于岩石之间，如白云石型矿石远距其相关直线，辉碲铋矿（序号 9）在岩石之外。表明碲矿化部分源于围岩外，可能还有其它来源。

(2) 将 15 件样品的铅同位素组成数据投于 Doe & Zartman (1979) 不同地质环境铅同位素演化曲线图（图 7-12）上，均落于造山带附近及其以下，有的近于地幔铅同位素演化曲线，表明大水沟碲矿床中岩石、矿石及矿物的铅同位素组成具壳幔混源的特点。也就是说，铅及有关成矿元素碲等可能部分源于深部（下地壳或上地幔)，部分源于围岩。

(3) 源区特征值。据表 7-18 铅同位素组成和表 7-17 有关参数分别计算了各样品铅同位素源区特征值 μ ($^{238}U/^{204}Pb$)、ω ($^{232}Th/^{204}Pb$) 和 κ (Th/U) 值，并列于表 7-19。

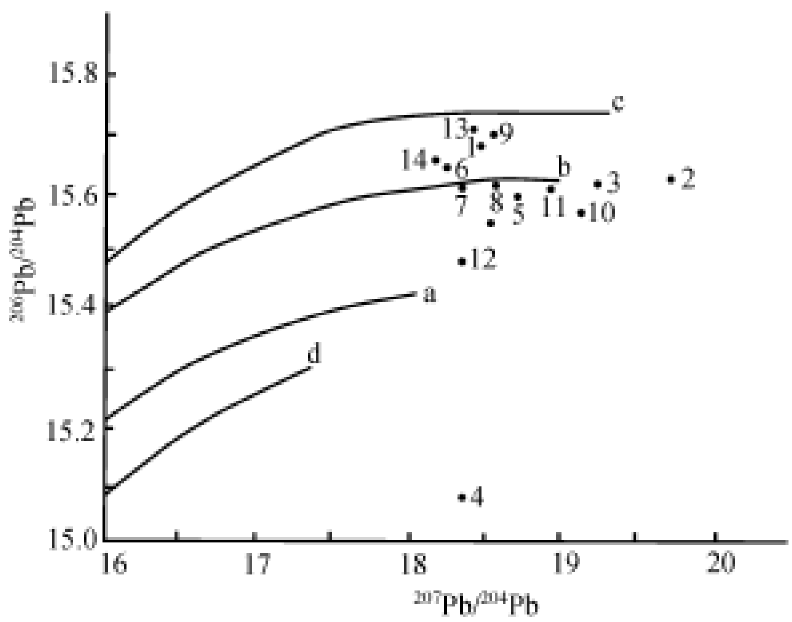


图 7-12 大水沟碲矿床铅同位素构造模式图

(背景图据 Doc&Zartman，1979)

a—地幔铅同位素演化曲线；b—造山带铅同位素演化曲线；c—上地壳铅同位素演化曲线；d—下地壳铅同位素演化曲线

(图中数据序号同表 7-16)

15 件样品的 μ 值变化较大，其变化范围为 8.499～9.654，以白云石型矿石最低（8.499)，辉碲铋矿最高(9.654)；ω 值为 30.401～39.058，以绿泥石片岩最低（30.401)，次为矿石(30.965 和 31.669)，以辉碲铋矿最高(39.058)；κ 值为 3.110～3.915，以绿泥石片岩最低（3.110)，次为白云石—磁黄铁矿型矿石（3.168)，仍以碲辉铋矿最高（3.915)。通常认为，具低 μ 值(<9.58) 的铅来自下部地壳或上地幔，或来自其他构造单元中基本上处于封闭的体系，矿床的形成一般与岩浆活动关系密切。大水沟碲矿床 2 件矿石样及 3 件辉碲铋矿样中除 1 件 μ 值较高外，其

余 4 件均低于 9.5，其中白云石型矿石的比值最低（μ = 8.499），表明碲矿化壳幔混源具有以深源为主的特点。在 κ-μ、ω-μ 相关图中明显呈线性相关（图 7-13），计算其相关系数 $\gamma_{\kappa\text{-}\mu}$ = 0.9999、$\gamma_{\omega\text{-}\mu}$ = 0.9998 表明该矿床铅同位素的 κ-μ 值、ω-μ 值存在极其明显正相关关

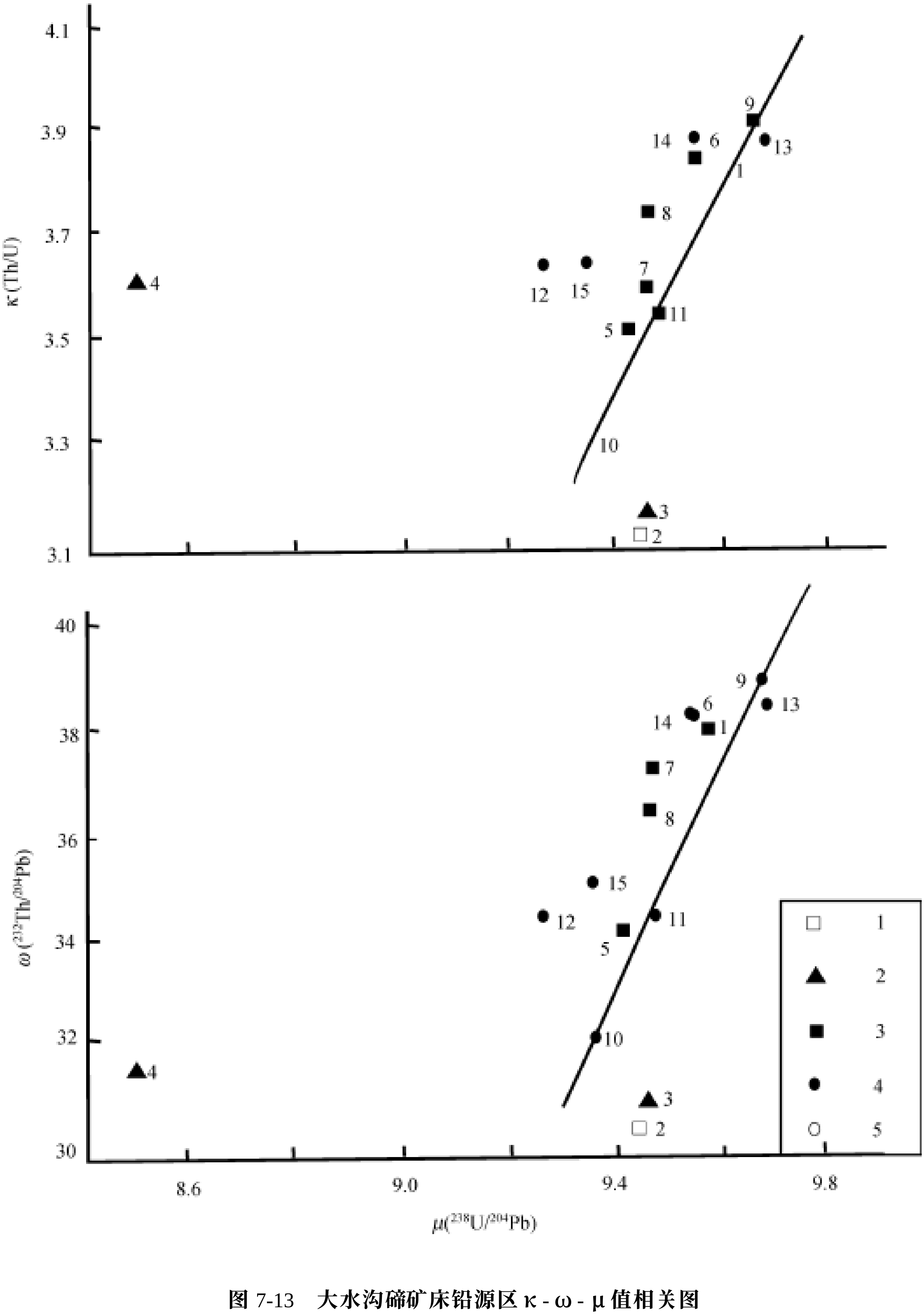


图 7-13　大水沟碲矿床铅源区 κ - ω - μ 值相关图

1—岩石；2—矿石；3—黄铁矿、磁黄铁矿；4—辉碲铋矿；5—石英

（图中序号同表 7-17，图中直线为辉碲铋矿铅源区特征值相交线）

系，即在辉碲铋矿中存在着 μ 值高，κ 值和 ω 值亦高；μ 值低，κ 值和 ω 值亦低的特点，从而显示本区与碲矿化相关的 铅源既有高 μ、κ、ω 值的铅源，又有低 μ、κ、ω 值的铅源。也就是说，大水沟碲矿床的铅源具有多来源和混合源的特征。

另外，三件辉碲铋矿的 $^{208}Pb/(^{207}Pb+^{206}Pb)$ 比值分别为 1.1386、1.103 和 1.116，显示辉碲铋矿的形成既可能有 Th - Pb 的混染（>1.13），又可能存在 U - Pb 的混染。也就是说，与铅共存的碲可能为多来源，即早期可能以壳源为主，主期可能以深源为主。

（四）硫同位素组成

大水沟碲矿床已测试分析硫同位素样品 28 件，其中黄铁矿 6 件，磁黄铁矿 8 件和辉碲铋矿 14 件。其测试结果如表 7-20 所示。

表 7-20　大水沟碲矿床硫同位素组成

序号	样号	测试矿物	$\delta^{34}S$/ ‰	均值±标准差/ ‰
1	LD1 - 5	黄铁矿	1.13	
2	LD1 - 6	黄铁矿	1.16	
3	LD1 - 1 - 2	黄铁矿	1.58	1.600±0.521
4	LD3 - 2 - 1	黄铁矿	1.31	
5	LD4 - YM - 1	黄铁矿	2.45	
6	LB17	黄铁矿	1.97	
7	LD4 - YM - 1	磁黄铁矿	2.33	
8	LD3 - 2 - 1	磁黄铁矿	1.08	
9	LD2 - 3	磁黄铁矿	2.36	
10	LD2 - 12	磁黄铁矿	1.99	
11	CD2 - 11	磁黄铁矿	2.13	1.427±1.003
12	石 - 1	磁黄铁矿	1.55	
13	石 - 9	磁黄铁矿	0.36	
14	石 - 6	磁黄铁矿	- 0.38	
15	LB - 23	辉碲铋矿	1.41	
16	LB - 2	辉碲铋矿	1.24	
17	TB - 15	辉碲铋矿	2.53	
18	TB - 11	辉碲铋矿	3.17	
19	TB - 1	辉碲铋矿	0.4	
20	TB - 2	辉碲铋矿	0.4	
21	TB - 3	辉碲铋矿	2.1	
22	TB - 4	辉碲铋矿	0.2	1.011±1.005
23	TB - 5	辉碲铋矿	- 0.5	
24	TB - 6	辉碲铋矿	0.3	
25	TB - 7	辉碲铋矿	0.8	
26	TB - 8	辉碲铋矿	0.5	
27	TB - 9	辉碲铋矿	0.5	
28	TB - 10	辉碲铋矿	1.1	

注：序号 1～11，15～18 为本书数据（由宜昌所测试），12～14 据王汝成等（1995），19～28 据毛景文等（1995）。

1. 硫同位素组成特征

由表 7-20 可见，大水沟碲矿床硫同位素组成具以下特征：

该矿床 28 件硫同位素组成变化不大，极差仅 3.67‰，变化范围从 - 0.5‰到 3.17‰，平均值 1.255‰±0.929‰。

三类矿物中，以 6 件黄铁矿的硫同位素平均值较高（1.60‰），但极差较小为 1.32‰（变化范围为 1.13‰到 2.45‰）；8 件磁黄铁矿的硫同位素平均值为 1.427‰，极差为 2.74‰（变化范围从 - 0.38‰到 2.36‰）；14 件辉碲铋矿的硫同位素组成平均值最低（1.011‰），但极差最大，为 3.67‰，（变化范围从 - 0.5‰到 3.17‰）。辉碲铋矿中宜昌所测试的 $\delta^{34}S$ 值相对高于矿床所测试的 $\delta^{34}S$ 值。宜昌所测定的 4 件辉碲铋矿的 $\delta^{34}S$ 为 1.24‰～3.17‰，平均值为 2.09‰±0.92‰，矿床所毛景文等（1995）10 件辉碲铋矿的 $\delta^{34}S$ 从 - 0.5‰到 2.1％，平均值为 0.58±0.67‰。

在硫同位素组成直方图上，28 件样品的硫同位素组成分布范围狭窄，且呈塔式分布，主峰为 1.5‰±（图 7-14）；8 件磁黄铁矿之主峰为 2‰，6 件黄铁矿的主峰为 1.5‰，14 个辉碲铋矿的主峰为 0.5‰。

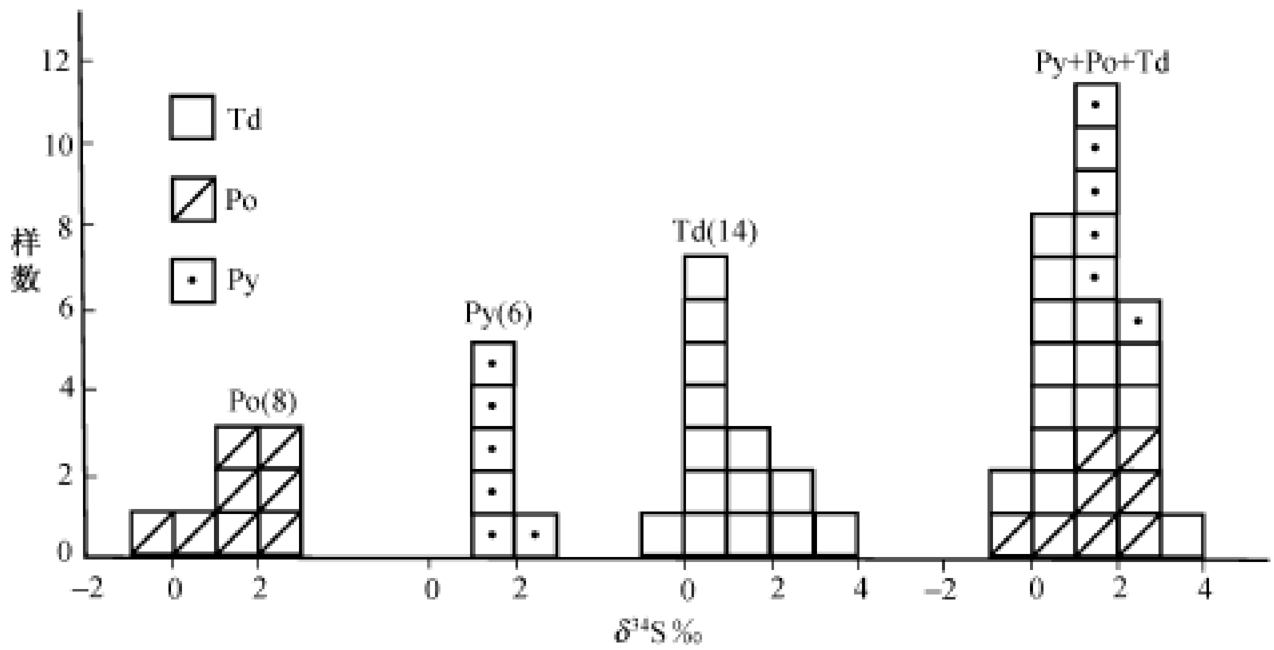


图 7-14　大水沟碲矿床硫同位素组成直方图

Td—辉碲铋矿；Po—磁黄铁矿；Py—黄铁矿

2. 硫源讨论

硫的来源有多种多样，一般认为主要有地幔硫、海水硫酸盐硫、地壳硫、生物硫及混合硫。就大水沟碲矿床的矿体产状、矿石组构及硫同位素组成特征分析，显然不具海水硫酸盐硫和生物硫的特征。大水沟矿床硫同位素组成变化范围狭窄，在直方图中呈塔式分布。如此均一的硫同位素组成，反映硫源于深部（岩浆）或由于变质作用形成的硫同位素均一化。

硫同位素组成狭窄分布、塔式效应的原因除了深源硫具此特征外，变质作用、成矿流体浸取侵入体中的硫所形成的矿床其硫同位素也具均一化特征，就是外生成矿作用过程中环境不同，如由于无限大的硫酸盐储库或硫酸盐溶液源源不断地补充到成矿场所，经还原作用形成的硫化物，其硫同位素组成亦具塔式效应、狭窄分布特征。H.Ohmoto（1972）根据矿物沉积时的化学环境提出利用矿物共生组合法来估计成矿溶液的总硫同位素组成，利用总硫同位素组成来有效地判断硫的来源 。

大水沟碲矿床的矿石中共生矿物组合主要为磁黄铁矿、黄铁矿、辉碲铋矿和白云石，显示其相对还原的氧逸度较低的环境。因此，黄铁矿的硫同位素平均值 + 1.60‰或磁黄铁

矿 $\delta^{34}S$ 平均值 + 1.43‰，都可代表该矿床成矿流体的总硫同位素组成，即 $\delta^{34}S_{\Sigma S}$（取其平均值）为 1.5‰。

H.Ohmoto 和 R.O.Rye（1979）认为，在小于 350℃的成矿流体中，具有一定数量意义的水溶硫可分为三类，即 H_2S、HS^- 和硫酸盐。有关分馏方程为:

$$\Delta\delta^{34}S_{FeS_2-H_2S} = (0.40\pm0.08)\times10^6T^{-2} \tag{1}$$

$$\Delta\delta^{34}S_{HS^--H_2S} = (-0.06\pm0.15)\times10^6T^{-2} - 0.6 \tag{2}$$

若 $t = 330℃$,

$$\Delta\delta^{34}S_{FeS_2-H_2S} = \Delta\delta^{34}S_{FeS_2} - \Delta\delta^{34}S_{H_2S} = 1.10\pm0.22\ (‰) \tag{3}$$

将黄铁矿硫同位素平均值 $\Delta\delta^{34}S_{FeS_2} = 1.60‰$代入（3）式，则

$$\Delta\delta^{34}S_{H_2S} = 1.66 - 1.10\pm0.22 = 0.50\pm0.22\ (‰)$$

由（1）式减去（2）式得

$$\Delta\delta^{34}S_{FeS_2-HS^-} = (0.46\pm0.23)\times10^6T^{-2} + 0.6 \tag{4}$$

若 $t = 330℃$,

$$\Delta\delta^{34}S_{FeS_2-HS^-} = 1.265\pm0.632\ (‰) \tag{5}$$

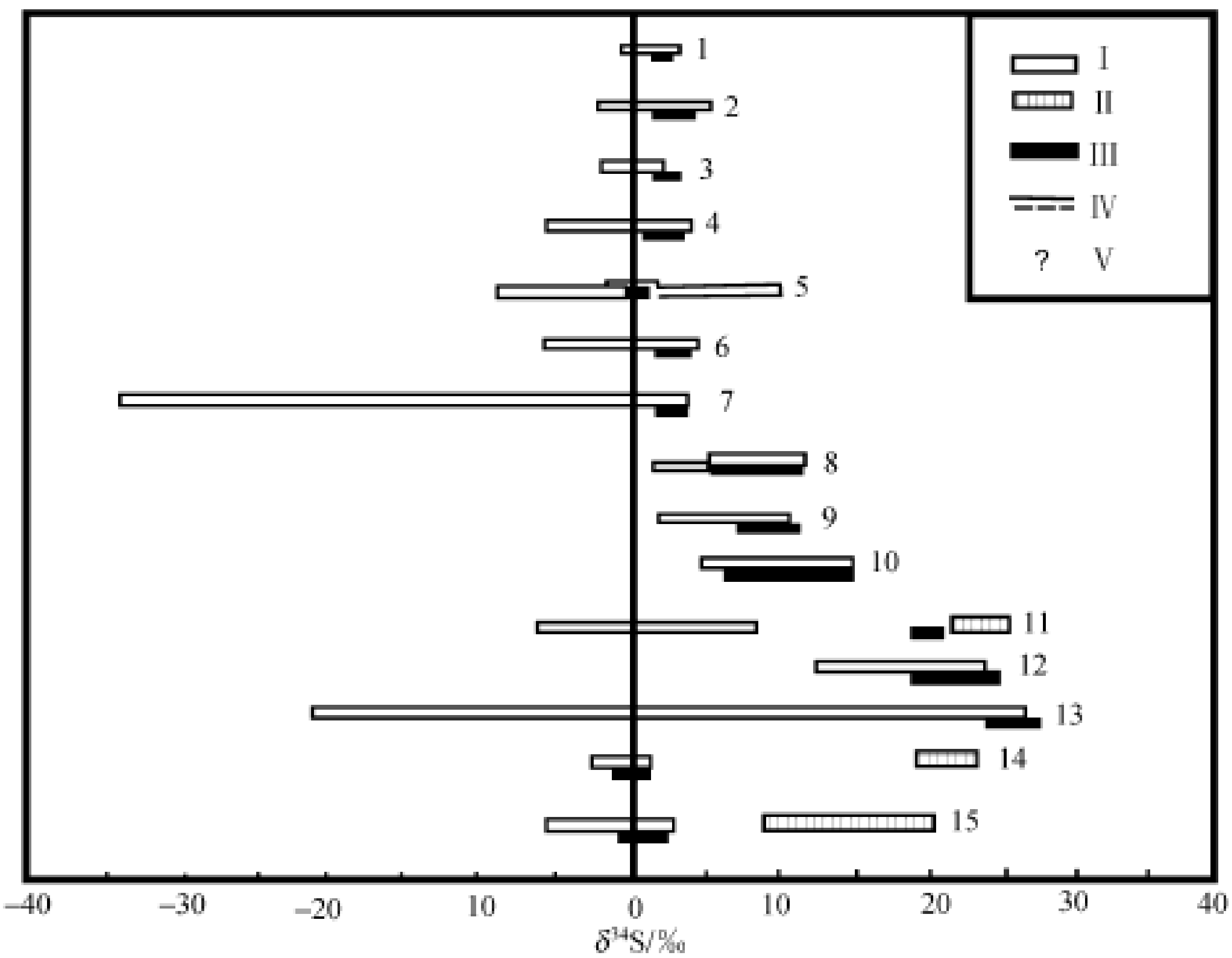


图 7-15 大水沟碲矿床及国外某些热液矿床总硫同位素组成

Ⅰ—硫化物；Ⅱ—硫酸盐；Ⅲ—热液硫；Ⅳ—最晚阶段；Ⅴ—不平衡条件下成矿

1—大水沟碲矿；2—Providencia；3—Casapalca；4—Pasto Bueno；5—Panasqueira；6—Drawin；7—Mogul；8—Bluebell；9—Black Hills；10—Cortez；11—Kuroko；12—Pine Pbint；13—Echo Bay；14—Ceede；15—Parlc city；

(2 - 15rnd R.O.Rye & ohmoto，1974)

将 $\Delta\delta^{34}S_{FeS_2}=1.60‰$代入（5）式，则

$$\Delta\delta^{34}S_{HS^-}=1.60-(1.265\pm0.632)=0.336\pm0.632\ (‰)$$

计算表明，成矿溶液中 H_2S（水）、HS^- 的硫同位素 $\delta^{34}S_{H_2S}$、$\delta^{34}S_{HS^-}$ 均近于零值，显示深源硫的特点。

R.O.Rey 和 H.Ohmoto（1974）通过对世界著名的 14 个热液矿床的硫同位素组成研究后认为，矿床中硫源成因的讨论必须根据该矿床 $\delta^{34}S_{\Sigma S}$的值的准确确定，因为总硫同位素组成完全不同于这些矿床中独立矿物中硫的同位素 $\delta^{34}S$ 值。大水沟碲矿床的硫同位素及总硫同位素显然与科罗拉多 Creede 矿床、墨西哥 Providencia 矿床、秘鲁 Casapalca，Pasto Bueno 矿床、加利福尼亚 Darwin 矿床的硫同位素及总硫同位素分布范围极为相似（图 7-15），表明大水沟碲矿床的硫可能主要为深源硫。

当然，强烈的区域变质作用也可以使矿床中硫化物的硫同位素组成产生明显的均一化作用。据桂林冶金地质研究所（1979）研究，变质程度达角闪岩相的红透山铜矿床，硫化物（4 件）硫同位素变化范围狭小，$\delta^{34}S$ 值从 1.6‰到 4.6‰，极差仅 3.0‰；变质程度与大水沟地区相似的绿片岩相中的矿床，如李伍铜矿，其硫化物（62 件）硫同位素 $\delta^{34}S$ 值从 1.0‰到 10.0‰（极差为 9.0‰）；中条山铜矿的硫化物（67 件）的硫同位素 $\delta^{34}S$ 值变化范围宽广（极差 20.0‰），从 2.4‰到 22.4‰。显然，本区硫同位素组成的均一化并非由于区域变质作用所致，而硫的来源最大可能是深源，但这种“深源”可能是由于热液对基性玄武岩中硫化物的浸取所致。

（五）碳、氧同位素组成

大水沟碲矿床已测试 12 件白云石的碳氧同位素组成。其测试分析成果如表 7-21 所示。

表 7-21　大水沟碲矿床白云石的碳氧同位素组成

序号	样号	测试矿物	测试结果（PDB）/‰		计算值（SMOW）/‰		温度 ℃
			$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{18}O$	$\delta^{18}O_{H_2O}$	
1	LB—1	白云石	-5.72	-20.70	9.52	2.75	331
2	LB—1（STCO1）	白云石	-5.74	-20.69	9.53	2.78	331
3	TB—11	白云石	-5.69	-19.36	10.90	4.13	331
4	TB—11（$STCO_2$）	白云石	-5.39	-18.95	11.33	4.56	331
5	石—1	白云石	-4.74	-18.16	12.14	5.37	331
6	石—4	白云石	-5.57	-18.82	11.46	4.67	331
7	石—5	白云石	-5.72	-17.30	13.03	6.26	331
8	石—6	白云石	-5.78	-17.72	12.59	5.82	331
9	石—7	白云石	-5.59	-17.75	12.82	6.05	331
10	石—8	白云石	-5.30	-17.32	13.01	6.24	331
11	石—9	白云石	-5.90	-17.77	12.54	5.77	331
12	石—11	白云石	-6.03	-18.77	11.51	4.74	331

注：① 测试单位：序号 1～4 由宜昌所五室；序号 5～12 据南京大学；温度由成都理工学院矿床室测试，取平均值；② 计算值：氧同位素单位换算据 Friedman 和 O’Neil（1977）公式；白云石—水是氧同位素分馏方程 $1000\ln a_{dol-H_2O}=3.20\times10^6T^{-2}-2.00$（据 D.A.Northrop 和 P.N.Clayton，1966）。

1. 碳同位素组成

由表7-21统计，大水沟碲矿床中白云石的碳同位素 $\delta^{13}C$ 值变化范围极小，从 -6.03‰～-4.74‰，极差仅1.29‰，平均值为-5.598‰，标准差0.335‰。

前人对不同成因的碳酸盐矿物进行过碳氧同位素的测试与研究，认为不同成因的碳酸盐矿物具有不同的碳、氧同位素组成：A.N.Fuex 和 D.R.Baker（1973）对科罗拉多18个第三纪花岗岩中碳酸盐碳进行了碳同位素测试，其 $\delta^{13}C$ 值为-0.56‰～-9.0‰；美国西部不同区域的14个基性、超基性岩中碳酸盐碳同位素 $\delta^{13}C$ 值为-10.3‰～2.9‰；P.Deines 和 D.P.Gold（1973）分析了22个碳酸岩体的碳酸盐矿物，其 $\delta^{13}C$ 平均值为-5.1‰±1.4‰，13个金伯利岩中碳酸盐矿物碳同位素 $\delta^{13}C$ 平均值为-4.7±1.2‰；H.L.Barnes（1979）认为，由平均地幔岩石部分熔融所形成的岩浆碳之 $\delta^{13}C$ 值大多在-5±2‰的狭窄范围之内；A.B.Палин 等（1986）为了研究碳酸岩与其周围具变质沉积碳酸盐岩的碳同位素相互作用特征进行同位素测试：14件碳酸岩中白云石的碳同位素 $\delta^{13}C$ 值变化范围狭小，从-5.9‰到-3.4‰，平均值-4.97±0.69，而围岩大理岩中6件方解石的碳同位素 $\delta^{13}C$ 值变化范围亦小，从3.3‰到4.3‰，全为正值，其平均值为3.67‰±0.49‰，显示明显差异。M.L.Keith 和 J.N.Weber（1964）研究灰岩及化石的同位素组成与环境分类时，通过对321件海相碳酸盐岩石样品分析计算其碳同位素 $\delta^{13}C$ 平均值为0.56‰±1.55‰；淡水碳酸盐矿物的 $\delta^{13}C$ 值变化较大，约为-2‰到-10‰（H.P.Schwarca，1969）；J.Veizer（1980）根据3056件不同时代海相碳酸盐岩石 $\delta^{13}C$ 的值统计，在整个地质历史时期碳同位素 $\delta^{13}C$ 值变化不大，以寒武纪-奥陶纪最低（-1‰±），二叠纪时最高（+2‰±）。

据此，对照大水沟碲矿床12件白云石的碳同位素 $\delta^{13}C$ 平均值为-5.6‰±0.3‰，显然不同于海相碳酸盐岩石的碳同位素组成（0.56‰±1.55‰），更不同于变化较大的淡水成因的碳酸盐碳同位素，而与岩浆成因碳同位素组成（-5.1‰±1.4‰）、碳酸岩白云石的碳同位素组成（-5‰±0.7‰）、地幔岩石部分熔融所形成的岩浆碳同位素组成（-5‰±2‰）十分相近，故认为大水沟碲矿床中碳酸盐碳可能主要来自深部（属深源内生碳），与岩浆活动有关。

2. 氧同位素组成

由表7-21统计，大水沟碲矿床中12件白云石的氧同位素 $\delta^{13}O_{PDB}$ 值变化范围略大，从-20.79‰到-17.30‰，极差3.40‰，平均值为-18.61‰，标准差1.18‰，换算后 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值其变化范围从9.52‰到13.03‰，平均值为11.70‰，标准差为1.23‰。

据 J.Hoefs 等（1976）发表的碳酸盐的碳氧同位素资料，氧同位素组成在整个地质历史时期变化比较明显，其 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值变化于10‰～30‰之间，三叠纪氧同位素 $\delta^{18}O$ 值变化范围从23.6‰到29.8‰，平均29.3‰；E.T.Degens 和 S.Epstein（1962）对不同时期海相碳酸盐的氧同位素研究认为，碳酸盐的 $\delta^{18}O$ 值具有随其形成时代降低而增高的趋势，显生宙海相碳酸盐矿物的 $\delta^{18}O$ 值大于20‰；A.B. Палин 等（1986）对碳酸岩中14件白云石样品测试的氧同位素 $\delta^{18}O$ 值变化范围从8.2‰到11.3‰，平均值9.34±1.11‰，而围岩大理岩中6件方解石的氧同位素 $\delta^{18}O$ 值变化范围从20.8‰到21.8‰，平均值21.13±0.52‰；火成岩的氧同位素的组成因岩石类型不同而异，就其总的变化范围来说，$\delta^{18}O$ 值一般为5‰～13‰，大多数碳酸岩 $\delta^{18}O$ 值为6‰～9‰，与火成岩接近，而比沉积碳酸盐

的 $\delta^{18}O$ 值要低得多。

大水沟碲矿床白云石的氧同位素组成（SMOW）$\delta^{18}O$ 平均值为 11.70‰±1.23‰，明显低于 Taylor（1967）提出的海相灰岩的 $\delta^{18}O$ 值（22‰～30‰），也低于淡水灰岩的 $\delta^{18}O$ 值（18‰～25‰）和 J.Hoefs 等（1976）奥陶 - 志留纪碳酸盐岩的氧同位素变化范围，而与 14 件碳酸岩中白云石的氧同位素 $\delta^{18}O$ 值（9.34±1.11‰）、岩浆碳酸岩的氧同位素组成(6‰～10‰）相近。故认为大水沟碲矿床的氧同位素组成具有深源和热液蚀变的特征。

3．$\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ 相关图

将大水沟碲矿床 12 件白云石的碳、氧同位素组成 $\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$ 值投于碳酸岩岩体与沉积碳酸盐岩的碳氧同位素分区图上，12 件样品的数据均落于碳酸岩岩体内（图 7-16）；将 12 件样品的数据投于图 7-17 上，三个数据点落于岩浆源碳酸岩域，其余均靠右侧边缘的非沉积成因碳区域，部分样品可能是由于蚀变作用或大气成分的加入而使 $\delta^{18}O$ 值增大的缘故。

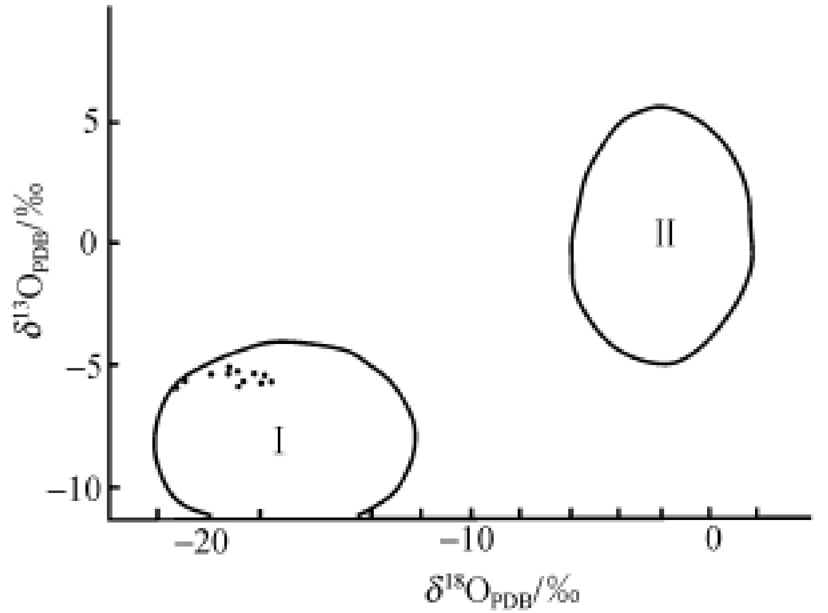


图 7-16　大水沟碲矿床白云石的 $\delta^{13}C_{PDB}$ - $\delta^{18}O_{PDB}$ 相关图

（背景图据 Holmes 1965，转引自陈光远等，1988）

I—碳酸岩岩体；II—沉积碳酸盐岩

据白云石的碳、氧同位素组成分析，大水沟碲矿床中与碲矿化密切共生的白云石可能属深部（碳酸岩）来源，即碲矿化可能与岩浆活动密切相关。

（六）矿物包裹体氢氧同位素组成

大水沟碲矿床已测试流体包裹体氢氧同位素样品共 7 件，其中磁黄铁矿 1 件，石英 5 件和白云石 1 件。7 件氢氧同位素组成的测试结果如表 7-22 所示。

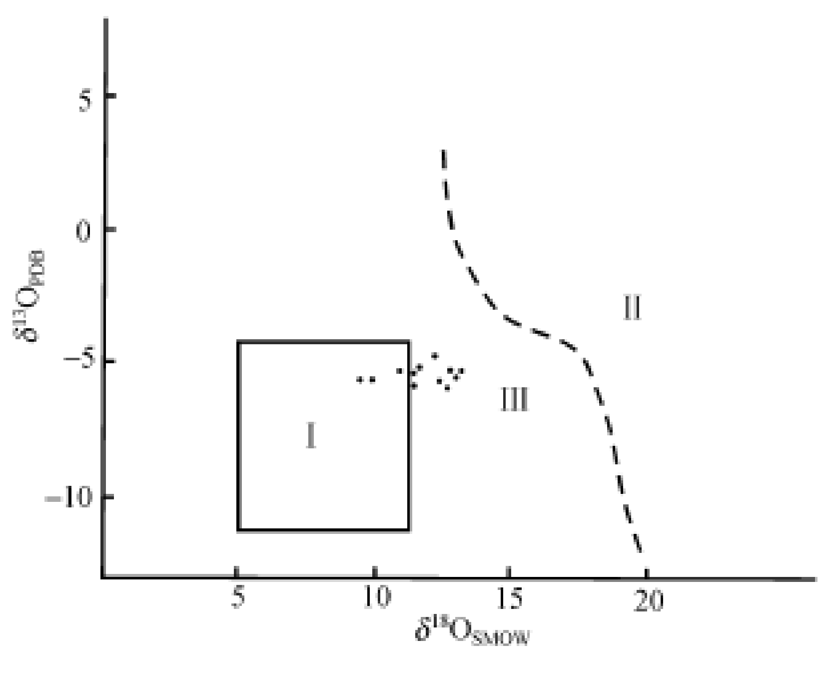


图 7-17　大水沟碲矿床白云石 $\delta^{13}C_{PDB}$ - $\delta^{18}C_{SMOW}$ 相关图

（背景图据叶庆同等，1992）

Ⅰ—岩浆源碳酸岩域；Ⅱ—区域沉积碳酸盐岩域；Ⅲ—蚀变及再沉积碳酸盐岩域

表 7-22　大水沟碲矿床流体包裹体氢氧同位素组成

序号	样号	测试矿物	$\delta^{13}C_{CO_2}$	$\delta^{18}O_M$	$\delta^{18}O_{H_2O}$	δD_{H_2O}	温度 ℃
			PDB（‰）		SMOW（‰）		
1	CD2 - 12	石英		12.44	5.69	- 56.4	304
2	CD5 - 15	石英		18.93	12.18	- 146.5	304
3	CD2 - 3	磁黄铁矿			- 2.12	- 50.1	304
4	石 - 10	石英		18.39	11.64	- 61.1	304
5	石 - 12	石英		12.41	5.66	- 41.6	304
6	石 - 13	石英		12.53	5.78	- 58.9	304
7	石 - 1	白云石		12.14	5.37	- 68.7	304

测试单位：序号 1～3 宜昌地矿所五室；4～7 据南京大学。＊ $\delta^{18}O_{H_2O}$ 计算公式：$100\ln\alpha_{Q-H_2O} = 3.38\times10^6T^{-2} - 3.40$（据 Clayton et al.，1972），$1000\ln a_{dol-H_2O} = 3.20\times10^6T^{-2} - 2.00$（据 Northrop & Clayton，1966）。

由表 7-22 可见，大水沟碲矿床的流体包裹体中氢同位素 δD 值除 1 件样品（CD5 - 15）特低（- 146.5‰）外，其余 6 件样品的 δD 值相对集中，从 - 68.7‰到 - 41.6‰，变化范围小，平均值 - 56.13‰，标准差 9.36‰；该矿床流体包裹体的氢同位素 δD 值变化范围基本上在 H.P.Taylor（1974，1979）的岩浆水（ - 50‰～ - 85‰）之内，与秘鲁 Casapalca 矿床的成矿流体 δD 值（ - 48‰～ - 60‰）（Rye 和 Sawkins，1974）相似，与加利福尼亚 Darwin 矿床的成矿流体 δD 值从 - 62‰到 - 70‰（Rey et al，1974）相似，显示大水沟碲矿床的成矿流体可能具有岩浆水特征。

大水沟碲矿床 5 件石英的氧同位素 $\delta^{18}O$ 值从 + 12.41‰到 18.93‰，极差 6.52‰，但明显可分为两组，即相对富^{18}O 的，从 18.39‰到 18.93‰，平均 18.66±0.38‰；相对贫^{18}O的，从 12.41‰到 12.53‰，平均 12.46‰±0.06‰。按石英 - 水的氧同位素分馏方程（Clayton et al，1972）计算其流体包裹体水的氧同位素 $\delta^{18}O_{H_2O}$值从 5.66‰到 12.18‰。

按白云石—水的氧同位素分馏方程（Northrop 和 Clayton，1966），计算 12 件白云石包裹体的氧同位素 $\delta^{18}O_{H_2O}$值（见表 7-19），从 2.75‰到 6.26‰，平均值为 4.93‰（标准差为 1.23‰）。这些数据与 H.P.Taylor（1974）提出的正常岩浆水的氧同位素组成（5.5‰～9.5‰）相比，部分样品的数据属岩浆水范畴，与成矿溶液为岩浆水的秘鲁 Casapalca 矿床的氧同位素为 3.6‰到 9.6‰（Rey & Sawkins，1974）相似，与成矿溶液为岩浆水的加利福尼亚 Darwin 矿床的氧同位素从 5‰到 7‰（Rey et al 1974）相近；表明岩浆水可能参与了大水沟碲床的成矿作用过程。

将 7 个样品的流体包裹体水氢氧同位素组成 $\delta^{18}O$ 与 δD 值投入 $\delta^{18}O$ - δD 相关图（图 7-18）上，序号 1、5、6、7 落于叠加的岩浆水 边缘区，显示岩浆水可能参与了成矿作用；但多在与变质水的重叠区（如 1、5、6 号数据明显在变水区），且矿体赋存于变质岩系中，故认为变质水可能参与了成矿作用。序号 3（磁黄铁矿）落于岩浆水或变质水与大气降水线之间，可能显示成矿热液为岩浆水与古大气降水的混合流体；而序号 2（石英）则落于高岭石线内，显示其可能为表生风化作用的产物。

由上表明，大水沟碲矿床的形成矿流体来源截然不同：早期，以变质水为主，形成含

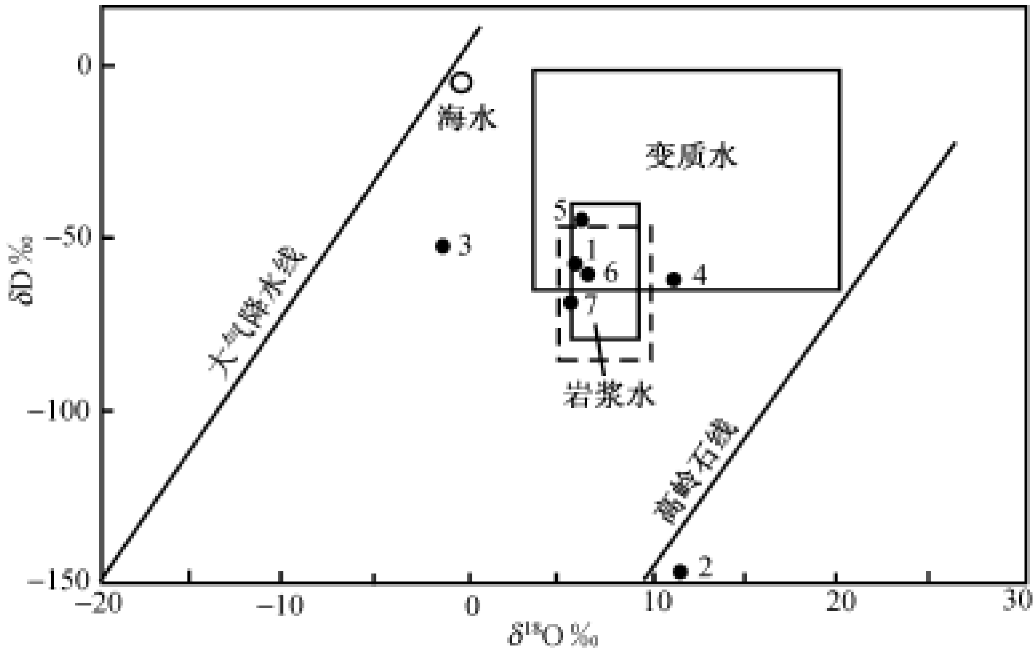


图 7-18　大水沟碲矿床流体包裹体的 δD - $\delta^{8}O$ 相关图

（背景图据 F. Pirajno，1992）

图中数据点序号同表 7-22

碲磁黄铁矿脉；主期以岩浆水为主，并提供深源物质，形成辉碲铋矿白云石脉；晚期以大气降水为主，形成含金石英脉。

（七）放射性同位素定年

1．K - Ar 法测年

8 件岩石和矿物的 K - Ar 放射性同位素测试结果列于表 7-23 中。从表 7-23 可以看出磁黄铁矿脉形成于177.7～165.1Ma之间，相当于燕山早中期；含碲白云石脉形成于80.19～

表 7-23　大水沟矿区 K-Ar 法同位素测年数据

序号	样品号	测试矿物或岩石	采样位置	年龄/ Ma
1	SD - 19	黑云母	磁黄铁矿脉的蚀变岩	177.7±1.6
2	SD - 20	黑云母	磁黄铁矿脉的蚀变岩	165.1±1.5
3	SD - 21	白云母	碲矿脉的蚀变岩	88.32±0.84
4	SD - 23	白云母	碲矿脉的蚀变岩	80.19±0.74
5	SL - 09	白云母	溜沙坡白云石脉	91.71±0.83
6	CL - 1	白云母	碲矿脉	144.2
7	I - 1 - 2	含白云母蚀变岩	碲矿脉的蚀变岩	149.86±2.72
8	V - 1	变玄武岩	矿区外围	253.07±25.9

（据毛景文等，1996）

149.86Ma 之间，算术平均值为 110.86Ma，属燕山中晚期产物；大水沟矿区外围的变玄武岩的 K - Ar 法年龄为 253.0±25.9Ma，可能代表地层的变质年龄。

2．Ar - Ar 法测年

由于 K - Ar 法年龄测试往往受到放射性成因 Ar 丢失或 Ar 过剩的影响而造成年龄值偏低或偏高。因此，又采用$^{40}Ar/^{39}Ar$中子活化年龄测定法对矿化年龄进行了测定。其结果列于表 7-24 和表 7-25，示于图 7-19 至图 7-22。测试结果表明，磁黄铁矿脉形成于 261.483±

表 7-24　白云母$^{40}Ar/^{39}Ar$阶段升温分析结果

温度/ ℃	$^{40}Arm/^{39}Arm$	$^{36}Arm/^{39}Arm$	$^{37}Arm/^{39}ArO$	$^{40*}Ar/^{39}Ar$	$(^{40}Ar)_r$ / %	^{39}Ar (mol) E-14	^{39}Ar (%) 堆积	年龄 Ma	2σ
400	3.600	0.00499	0.2126	2.138	59.37	90.27	0.89	59.48	2.60
480	3.016	0.00139	0.0563	2.603	86.32	179.34	2.66	72.18	0.73
560	2.936	0.00118	0.0033	2.581	87.94	464.89	7.24	71.58	0.82
640	3.150	0.00105	0.0000	2.835	90.00	380.92	10.99	78.47	0.89
720	3.713	0.00049	0.0000	3.563	95.97	2041.00	31.10	98.08	1.02
800	3.425	0.00017	0.0018	3.369	98.38	2314.67	54.01	92.87	1.01
880	3.342	0.00039	0.0045	3.222	96.39	1145.60	65.30	88.91	0.90
960	3.446	0.00025	0.0009	3.367	97.72	2199.20	86.97	92.81	0.93
1050	3.640	0.00035	0.0014	3.531	97.00	1129.00	98.09	97.22	1.18
1170	3.831	0.00121	0.0000	3.467	90.51	164.72	99.71	95.50	1.09
1250	16.612	0.03278	0.0563	6.923	41.67	18.30	99.89	185.91	25.00
1400	23.333	0.05238	0.4906	7.888	33.79	10.50	100.00	210.37	20.68

测试单位：中国地质科学院地质研究所。

表 7-25　石英$^{40}Ar/^{39}Ar$快中子活化法定年数据

加热阶段	温度 ℃	$(^{40}Ar/^{39}Ar)_m$	$(^{36}Ar/^{39}Ar)_m$	$(^{37}Ar/^{39}Ar)_m$	$(^{38}Ar/^{39}Ar)_m$	$(^{39}Ar_k)$ / 10^{-12}mol	$(^{40}Ar^*/^{39}Ar_k)$ ±1σ	$^{39}Ar_k$ %	视年龄 t±1σ Ma
1	450	39.437	0.0563	0.9556	0.1268	0.165	22.93±1.2	2.69	444.66±34.34
2	600	38.542	0.0677	0.9087	0.1250	0.223	18.68±1.2	3.64	370.15±27.85
3	720	19.649	0.0288	0.3741	0.0526	0.661	12.94±0.3	10.81	264.32±5.32
4	830	18.841	0.0203	0.3371	0.0493	0.800	12.87±0.3	13.08	262.97±4.87
5	900	16.054	0.0109	0.3033	0.0367	1.70	12.85±0.2	27.88	262.53±3.53
6	1000	17.588	0.0166	0.3431	0.0465	1.05	12.71±0.2	17.41	259.84±4.20
7	1100	27.826	0.0370	0.5689	0.0761	0.533	16.98±0.6	8.72	339.37±13.42
8	1200	36.127	0.0520	0.7283	0.1096	0.401	20.87±1.0	6.56	408.84±26.75
9	1300	40.690	0.0586	0.9358	0.1310	0.336	23.51±1.3	5.50	454.61±37.27
10	1550	52.381	0.0965	1.2642	0.1667	0.243	25.86±2.2	3.98	494.39±66.47

测试单位：中国地质科学院地质研究所，1999。

0.133Ma，含碲白云石脉形成于93.79±3.44Ma。由此可知，虽然磁黄铁矿脉和含碲白云石在空间上产于同一组断裂裂隙中，叠加在一起，但是在成矿时代上二者之间存在着相当长的时距，磁黄铁矿脉可能是区域变质作用的产物，主成矿元素Fe、S及微量Te主要来自围岩，成矿流体主要为变质水，少量古大气水加入。含碲白云石脉则与燕山晚期热液接触变质作用和交代作用有关，该区隐伏岩浆岩体为含碲白云石脉的形成提供了物源和热源，Te、Bi主要源于隐伏岩浆岩体，S可能主要来自早期形成的磁黄铁矿，成矿流体主要为岩浆水，有少量古大气降水的混入。

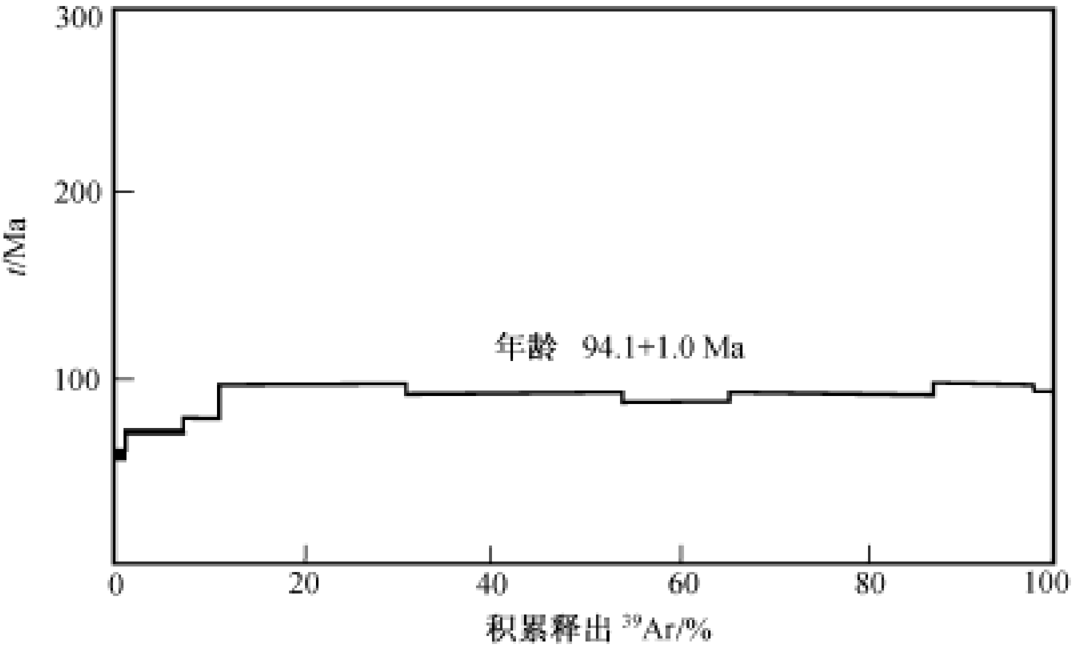


图 7-19 **白云母**^{40}Ar/^{39}Ar **平均年龄谱**

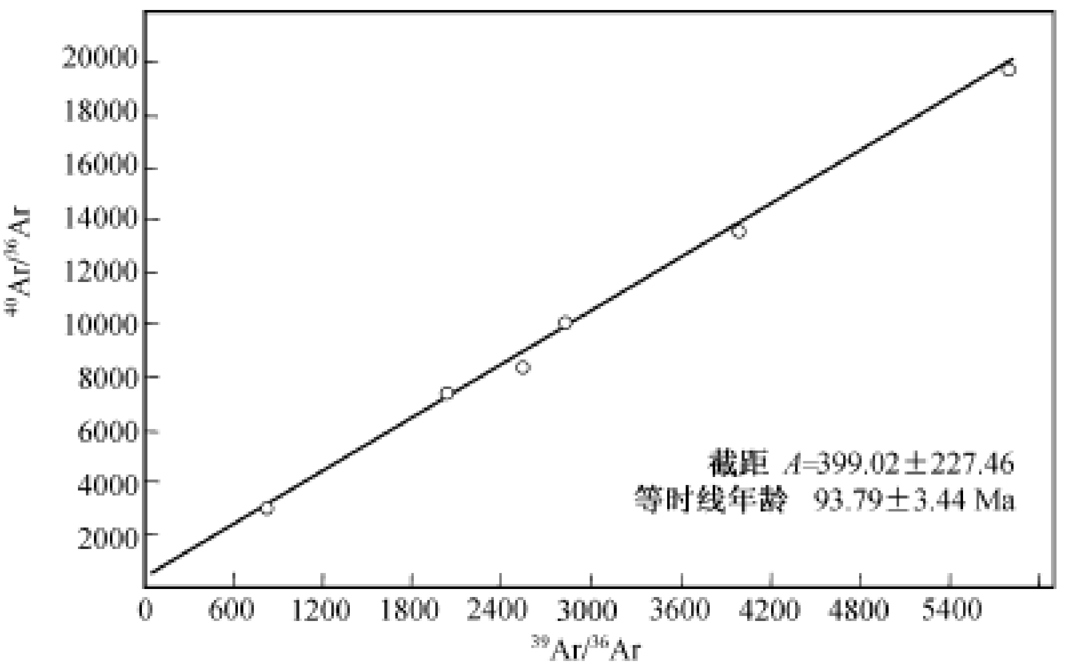


图 7-20 **白云母** Ar - Ar **等时线图**

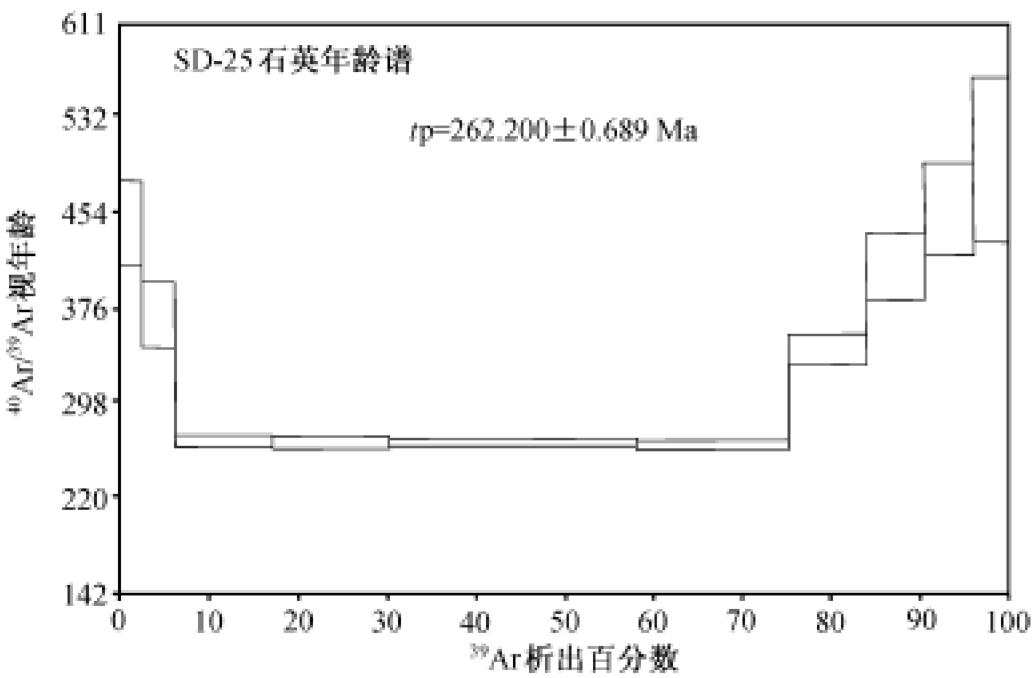


图 7-21 **石英**^{40}Ar/^{39}Ar **年龄谱**

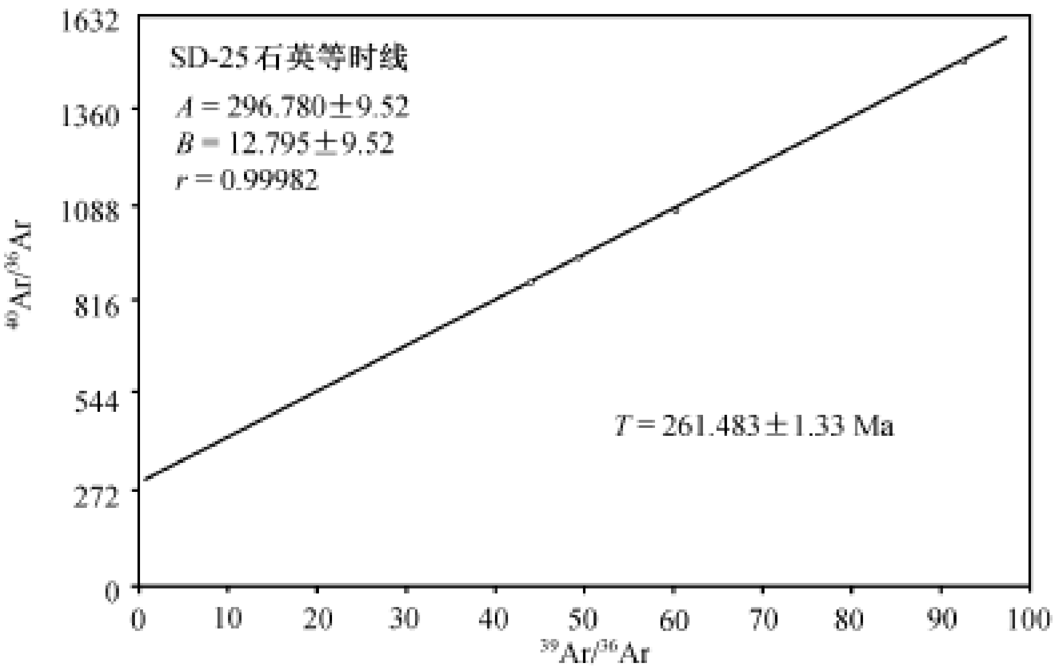


图 7-22　石英 Ar - Ar 等时线图

八、成矿条件与成矿机制

(一) 成矿温度和压力

选取代表各热液期次的白云石、石英样品，进行了系统的包裹体研究，结果表明:

大水沟碲矿床的矿物中流体包裹体普遍存在。白云石中的包裹体形态较规则，多数呈菱形、矩形，个别为椭圆形，而且包裹体较少而小，一般 3～10μm; 石英中的包裹体形态多样，如椭圆形、负晶形、不规则状等，包裹体多而大，目测每平方毫米约含 500～1000 个，大小一般为 5～20μm。

包裹体类型复杂多样。在室温下，根据包裹体成分可以划分为 H_2O 包裹体、CO_2 包裹体和 H_2O - CO_2 包裹体三大类，然后再按相态进一步划分亚类 (表 7-26)。其命名规则是 (相态) + (成分) + 包裹体; 多相态多成分时，体积 (或含量) 大者在后。在表中九种包裹体类型中以气液 H_2O 包裹体、石盐气液 H_2O 包裹体、液相 CO_2 包裹体、液液 H_2O - CO_2 包裹体最为常见，其余少见或偶见。

根据对白云石、石英中的气液 H_2O 包裹体的均一温度测定，各期的均一温度大致相近; I 期为 221～259℃; Ⅱ期为 215～256℃，平均 235℃; Ⅲ期为 192～243℃，平均 224℃ (表 7-27，图 7-23)。

对于气液 CO_2 包裹体，首先测定其均一温度和均一相态，并根据 Lowry (1927) 的计算公式求出 CO_2 的密度:

$$D_{CO_2(气)} = 0.4683 + 0.001441\ (t_c - t)\ - 0.1318\ (t_c - t)^{1/3}$$

$$D_{CO_2(液)} = 0.4683 + 0.001441\ (t_c - t)\ + 0.1318\ (t_c - t)^{1/3}$$

其中，t_c 为 CO_2 的临界温度，t 为气液 CO_2 包裹体的均一温度。再测得与气液 CO_2 包裹体共生的气液 H_2O 包裹体的均一温度，然后利用 CO_2 状态方程 (Touret J. 和 Bottinga Y, 1979) 求得压力 (表 7-28):

$$P = RT/\ (v - b)\ - aT^{-1/2}/\ V\ (V + b)$$

其中，P——压力 (10^5 Pa);

表 7-26　大水沟碲矿床流体包裹体类型

大 类	亚 类	特　　征
H_2O 包裹体	气液水泡裹体	室温下含 L_{H_2O}、V_{H_2O}两相，充填度为 90%～95%，加热时气泡缩小，直至均一成液相
	石盐气液水包裹体	室温下含有三相：L_{H_2O}、V_{H_2O}、S_{NaCl}，加热时石盐先消失，气泡后消失，均一相态为液相
	石盐液相水包裹体	室温下有两相，即 L_{H_2O}、S_{NaCl}，加热时石盐消失并均一到液相
CO_2 包裹体	液相 CO_2 包裹体	室温下仅含 L_{CO_2} 一相，冷冻时出现气泡（V_{CO_2}），继续冷冻，L_{CO_2} 凝固形成干冰，回温时固相在 - 56.6℃至 - 58.1℃熔化，气泡复原，继续回温，气泡在低于 31.1℃的某个温度均一到液相
	气液 CO_2 包裹体	室温下包裹体中含有气相 CO_2 和液相 CO_2，加热时，气泡在 31.1℃之前消失
H_2O - CO_2 包裹体	液液 H_2O - CO_2 包裹体	室温下包裹体中含有 L_{H_2O}和 L_{CO_2}，L_{CO_2} 体积约占包裹体总体积的 50%～90%，多数大于 70%。冷冻时出现 V_{CO_2}，回温时 V_{CO_2}消失，再加热，包裹体在均一前即爆裂
	气液液 H_2O - CO_2 包裹体	室温条件下，包裹体中含有三相：V_{CO_2}、L_{H_2O}、L_{CO_2}，CO_2 相（V_{CO_2} + L_{CO_2}）体积占包裹体总体积的 60%～80%，V_{CO_2}/ L_{CO_2} 的体积比为 5%～10%，加热时 V_{CO_2}先消失，继续加热，多数包裹体在均一前爆裂
	石盐液液 H_2O - CO_2 包裹体	在室温下含有三相：L_{H_2O}、L_{CO_2}、S_{NaCl}，冷冻时出现 V_{CO_2}，然后回温，V_{CO_2} 消失，再加热，会出现两种情况，一是石盐先消失，然后随温度继续升高，包裹体在均一前爆裂；二是石盐仅体积变小，即爆裂
	石盐气液液 H_2O - CO_2 包裹体	在室温下含有四相：L_{H_2O}、V_{CO_2}、L_{CO_2}、S_{NaCl}，加盐时在 V_{CO_2} 31.1℃之前消失，继续加盐时包裹体的热状态特征同上

注：室温为 15.5℃。

表 7-27　大水沟碲矿床包裹体均一温度测定结果

样品编号	主矿物	成矿期	均一温度范围/ ℃	算术平均值/ ℃	测定包裹体数/ 个
Lb - 14	白云石	Ⅱ	252～266	256	5
Lb - 12	白云石	Ⅰ	200～275	237	9
LD5 - 6 - 2	石英	Ⅲ	212～266	243	7
Lb - 25	石英	Ⅱ	212～218	215	5
LD2 - 1	石英	Ⅰ	196～295	221	7
LD1 - 1 - 7	石英	Ⅲ	218～226	222	2
LD5 - 4 - 1	石英	Ⅲ	190～196	92	4
Lb - 23	石英、白云石	Ⅱ	206～243	222	7
LD1 - 1 - 5	石英	Ⅲ	212～289	247	11
Lb - 1	白云石	Ⅰ	252～266	259	3
Lb - 7	石英	Ⅲ	212～252	232	4
CD - 12	石英	Ⅲ	186～232	209	10
Lb - 15	石英	Ⅱ	215～279	245	9

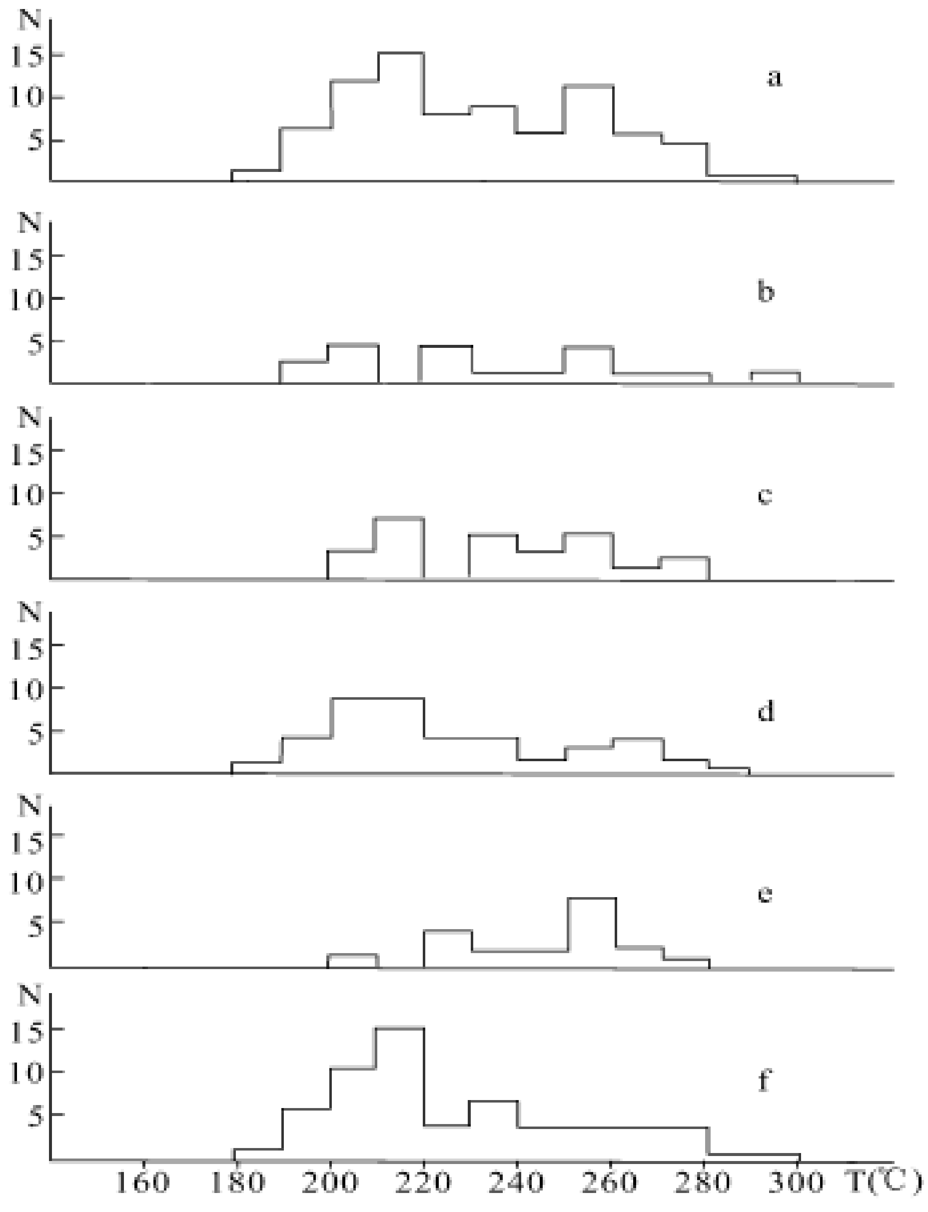


图 7-23　大水沟碲矿床流体包裹体均一温度直方图

a—矿床；b—早期；c—主期；d—晚期；e—白云石；f—石英

表 7-28　利用气液 CO_2 包裹体求得的压力

均一温度/℃	均一相态	D_{CO_2}/(g/cm³)	V	r	a	b	气液 H_2O 包裹体均一温度/℃	P/MPa
25	L_{CO_2}	0.718	61.281	0.609	83130334.44	33.528	259	96.541
27	L_{CO_2}	0.685	64.234	0.581	82016285.90	33.658	259	87.377
28	L_{CO_2}	0.665	66.165	0.564	81339828.75	33.739	259	82.368
27	L_{CO_2}	0.685	64.234	0.581	82016285.90	33.658	259	87.377

T——K（开尔文）

R——气体常数：82.048752atm·cm³/°K·mol

V——CO_2 的摩尔体积

R——37.3/V

$$a = (6.48(r^3 - r^6) + 7.18) \times 10^7 \ \mathrm{atm \cdot cm^6 \cdot {}^\circ K^{1/2} \cdot mol^{-2}}$$

$$b = (\ln(V) + 3.7336)/0.2414, \ V > 180$$

$$b=(\ln(V)+8.0889)/0.3640，180\geq V>47.22$$
$$b=(\ln(V)-1.7613)/0.06379，V\leq 47.22$$

由表 7-28 可知，I 期的最低成矿压力为 823.684×10^5Pa—965.409×10^5Pa，平均 884.156×10^5Pa。CO_2 包裹体和 H_2O—CO_2 包裹体的大量存在，反映成矿作用发生在相对封闭的条件下。因此，用静岩压力模式估算的成矿深度为 3339m，与矿床上覆地层厚度 (3650m，实测地层剖面资料) 相当。由于各期的包裹体特征差别不大，故认为具有相似的成矿深度。

根据成矿压力和盐度，可以从 Potter (1977) 的压力校正图上查得温度校正值约为 80℃，故得Ⅰ期、Ⅱ期、Ⅲ期的成矿温度分别为 319℃、315℃、304℃。

(二) 矿液盐度和成分

根据气液 H_2O 包裹体的冰点，H_2O—CO_2 包裹体的 CO_2 水合物 ($CO_2\cdot 5.75H_2O$) 的分解温度以及石盐气液 H_2O 包裹体的石盐溶化温度，测得成矿流体的盐度 (表7-29)。结果

表 7-29 包裹体盐度测定结果

样品编号	主矿物	成矿期	盐度范围 (NaCl, %)	算术平均值 (NaCl, %)	测定包裹体数	测定参数
Lb-15	石英	Ⅱ	32.2～34.0	33.08	4	石盐子矿物溶化温度
Lb-23	石英	Ⅱ	32.9～34.0	33.27	3	石盐子矿物溶化温度
Lb-25	石英	Ⅱ	15.52～19.79	17.66	2	CO_2 水合物分解温度
D5-4-1	石英	Ⅲ	11.0～15.31	13.15	4	CO_2 水合物分解温度
Lb-15	石英	Ⅱ	15.95～20.43	19.05	5	冰溶化温度
Lb-1	白云石	Ⅰ	16.5	16.5	1	CO_2 水合物分解温度
Lb-7	石英	Ⅲ	6.5～8.3	7.17	3	CO_2 水合物分解温度
LD1-1-5	石英	Ⅲ	30.29～34.34	32.34	3	石盐子矿物溶化温度
LD2-1	石英	Ⅰ	17.28～20.82	19.51	3	冰溶化温度
LD2-1	石英	Ⅰ	17.75～18.22	18.01	3	CO_2 水合物分解温度
Lb-12	白云石	Ⅰ	30.29～31.90	30.83	3	石盐子矿的溶化温度

表明：本矿床成矿流体盐度变化范围很大，NaCl 含量从 7.17%到 33.27%，但各成矿期流体的盐度却大致相似，Ⅰ期 NaCl 含量为 16.5%～30.83%，平均 21.21%；Ⅱ期为 17.66%～33.27%，平均 25.77%；Ⅲ期为 7.17%～32.34%，平均 17.55%。

单个流体包裹体成分分析结果列于表 7-30 中。从表中不难看出：成矿流体的主要组分是 CO_2 和 H_2O，这与碲矿化和碳酸盐矿物 (白云石) 密切共生，矿物中流体包裹体以 H_2O-CO_2 包裹体和 CO_2 包裹体为主的地质事实完全吻合。从包裹体成分和 H_2O 包裹体、CO_2 包裹体及 H_2O-CO_2 包裹体共存来看，成矿流体属于 NaCl-H_2O-CO_2 体系，但是热液中 CO_2 含量如此之高，包裹体类型以 H_2O-CO_2 包裹体为主，且相比率变化不大，加热时 H_2O-CO_2 包裹体往往在均一前发生爆裂，无法测得均一温度，表明成矿作用发生在深度

表 7-30　流体包裹体的激光拉曼光谱分析结果

矿脉类型	样品编号	气相 mol%							液相								
									mol%					mol/l			
		CO_2	N_2	H_2S	CH_4	CO	H_2O	H_2	H_2O	CO_2	H_2S	CH_4	SO_2	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Cl^-
I. 磁黄铁矿脉	LD_2 - 1	51.2	17.0	-	10.1	-	16.4	5.3	48.3	35.7	8.8	7.2	-	-	0.13	-	-
	LD_2 - 1	64.9	-	-	1.6	33.5	-	-	46.7	30.7	-	9.7	12.9	0.39	-	0.15	-
II. 含碲白云石脉	LB - 23	73.0	-	3.1	5.4	-	14.8	3.7	53.0	36.2	-	10.8	-	-	0.22	-	3.15
	LB - 23	93.0	-	2.6	4.4	-	-	-	26.0	44.0	-	14.0	16.0	-	-	-	-
	LB - 25	94.0	3.6	0.8	0.4	-	-	1.2	52.6	28.7	8.5	10.2	-	-	-	0.07	-
	LB - 25	-	-	-	-	-	-	-	9.7	81.8	3.8	4.7	-	-	0.22	0.18	-
	LB - 12	-	-	-	-	-	-	-	-	97.0	1.2	1.8	-	-	-	-	-
	LB - 12	-	-	-	-	-	-	-	25.0	41.3	14.8	18.9	-	-	0.19	-	-
III. 含金碲石英脉	LB - 7	94.4	2.1	-	1.5	-	2.0	-	52.3	28.2	9.0	10.5	-	0.08	0.05	0.14	-
	LB - 7	95.2	2.3	1.1	1.4	-	-	-	28.7	58.6	12.7	-	-	-	-	0.15	-
	CD - 12	89.7	4.8	3.1	2.4	-	-	-	44.9	45.2	9.9	-	-	0.13	-	0.11	-

测试单位：西安地质矿产研究所拉曼室，1997。

大、封闭的条件下。

各期的群体包裹体成分分析结果见表 7-31 和表 7-32。由表 7-32 可知，Ⅰ期白云石、磁黄铁矿沉淀时矿液属 HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca^{2+} 型，Ⅱ期碲矿化富集时流体属 HCO_3^- - Mg^{2+} - Ca^{2+} 型，而Ⅲ期金碲成矿时为 SO_4^{2-} - Na^+ - Ca^{2+} 型，表明碲矿化主要与白云石化有关，金碲矿化则主要与黄铁矿化有关。

表 7-31　大水沟碲矿床流体包裹体成分/ 10^{-8}

成矿期	样号	主矿物	Li	K	Na	Ca	Mg	F	Cl
早期	LD2 - 13	磁黄铁矿	0.030	1.16	0.89	129.57	11.34	10.00	29.00
	LD2 - 1	石英	0.000	0.41	2.86	0.72	0.15	0.00	7.00
	Lb - 12	白云石	0.010	0.50	3.12	43.67	20.95	0.40	10.75
	平均值		0.013	0.69	2.29	57.99	10.81	3.47	15.58
主期	LD - 1	白云石	0.050	2.49	12.06	40.77	30.90	0.43	46.50
	Lb - 23	石英	0.010	0.29	1.93	1.25	0.12	0.25	3.10
	Lb - 24	石英	0.015	0.25	1.78	0.58	0.18	0.00	2.50
	平均值		0.025	1.01	5.26	14.2	10.4	0.23	17.37

成矿期	样号	主矿物	Li	K	Na	Ca	Mg	F	Cl
晚期	LD2 - 15	石英	0.001	0.99	3.23	2.68	1.79	0.50	5.25
	LD2 - 12	石英	0.005	1.57	2.59	1.35	0.11	0.08	2.10
	平 均 值		0.003	1.28	2.91	2.02	0.95	0.29	3.68
成矿期	样号	主矿物	HCO_3	SO_4	H_2	CO	CO_2	CH_4	H_2O
早期	LD2 - 13	磁黄铁矿	143.0	120.0	1.05	0.20	295.19	1.25	1432.8
	LD2 - 1	石英	0.0	0.0	0.90	0.00	90.0	1.00	175.0
	Lb - 12	白云石	143.0	0.0	0.30	0.30	70.0	1.00	100.0
	平 均 值		95.33	40.0	0.75	0.17	151.73	1.08	569.27
主期	LD - 1	白云石	286.0	0.0	1.25	2.50	250.0	5.00	225.0
	Lb - 23	石英	0.0	0.0	0.40	0.40	125.0	7.50	150.0
	Lb - 25	石英	0.0	0.0	0.40	0.40	2.50	1.00	350.0
	平 均 值		95.33	0.0	0.68	1.10	125.83	4.50	241.67
晚期	LD2 - 15	石英	0.0	20.0	0.75	0.20	254.39	24.85	500.00
	LD2 - 12	石英	0.0	10.0	1.00	0.75	142.06	12.61	425.0
	平 均 值		0.0	15.0	0.88	0.48	198.23	18.73	462.5

由宜昌地质矿产研究所包体室测定。

表 7-32　各成矿期成矿流体的组分浓度及比值

成矿期	质量摩尔浓度 (mol/ kg)												
	Li	K	Na	Ca	Mg	F	Cl	SO_4	HCO_3	H_2	CO	CO_2	CH_4
早期	0.003	0.031	0.175	2.542	0.781	0.321	0.772	0.731	2.744	0.654	0.011	6.056	0.118
主期	0.015	0.107	0.947	1.466	1.771	0.050	2.027	0	6.465	1.396	0.162	11.831	1.161
晚期	0.001	0.071	0.274	0.109	0.085	0.033	0.224	0.338	0	0.944	0.037	9.739	2.524

成矿期	阳离子含量/ %					阴离子含量/ %				摩 尔 分 数				
	Li	K	Na	Ca	Mg	F	Cl	SO_4	HCO_3	H_2	CO	CO_2	CH_4	H_2O
早期	0.05	0.45	2.55	74.15	22.79	6.05	14.56	27.60	51.78	0.0105	0.0002	0.0971	0.0019	0.8903
主期	0.20	1.42	12.55	38.88	46.95	0.59	23.73	0	75.68	0.0199	0.0023	0.1689	0.0166	0.7923
晚期	0.13	9.67	37.37	29.76	23.08	3.54	24.06	72.40	0	0.0137	0.0005	0.1417	0.0367	0.8074

成矿期	比 值				离 子 类 型
	Na/ K	Na/ (Ca + Mg)	F/ Cl	CO_2/ H_2O	
早期	5.644	0.053	0.416	0.109	HCO_3 - SO_4 - Ca
主期	8.857	0.293	0.025	0.213	HCO_3 - Mg - Ca
晚期	3.866	1.273	0.147	0.175	SO_4 - Na - Ca

(三) 逸度

本矿床成矿流体组成以 CO_2 和 H_2O 为主，还含有大量的 CO、CH_4、H_2 等成分。我们假设这些组分在成矿时呈气态，并为理想混合。此时，混合气体的压强等于各种气体的分

压之和:

$$f_i = P \cdot X_i \cdot r_i$$

其中，f_i—— i **气体的逸度**;

r_i—— i **气体的逸度系数**（**表** 7-33）;

x_i—— i **气体的摩尔分数**（**表** 7-32）;

P——**成矿压力**。

表 7-33　80MPa **条件下气体的逸度系数**

温度/ ℃	100	150	200	250	300	350
CO	1.560	1.570	1.559	1.533	1.508	1.484
CO_2	0.503	0.664	0.767	0.840	0.910	0.971
CH_4	1.112	1.229	1.300	1.346	1.371	1.383
H_2	1.502	1.435	1.404	1.361	1.335	1.310
H_2O	0.0021		0.0253		0.124	

（据 Рыженко 等，1971。）

由上式可计算出 f_{H_2O}、f_{H_2}、f_{CO_2}、f_{CO} **和** f_{CH_4}（**表** 5-33）。f_{O_2} **则从** CO_2 - H_2O - CH_4 **和** H_2O - H_2 **的化学平衡反应式获得**:

$$H_2\ (g) + \frac{1}{2}O_2\ (g) = H_2O\ (g) \tag{1}$$

$$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) = CO_2\ (g) + 2H_2O\ (g) \tag{2}$$

由（1）**式**、（2）**式得**:

$$\log f_{O_2} = -2\log K_1 + 2(\log r_{H_2O} - \log r_{H_2}) + 2(\log X_{H_2O} - \log X_{H_2})$$

$$\log f_{O_2} = \log P - \frac{1}{2}\log K_2 + \frac{1}{2}(\log r_{CO_2} - \log r_{CH_4} + 2\log r_{H_2O}) + \frac{1}{2}(\log X_{CO_2} - \log X_{CH_4} + 2\log X_{H_2O})$$

其中，K_1、K_2 **分别为反应式**（1）、（2）**的平衡常数**（**表** 7-35），r_i **为** i **组分的逸度系数**，Xi **为** i **组分的摩尔分数**，**由包裹体气相成分得到**，P **为成矿压力**，f_{O_2} **为氧逸度**（**表** 7-34）。

表 7-34　**根据包裹体成分计算的逸度**

成矿期	$\log f_{H_2}$	$\log f_{CO}$	$\log f_{CH_4}$	$\log f_{CO_2}$	$\log f_{H_2O}$	$\log f_{O_2}$
Ⅰ	1.093	-0.728	0.362	1.893	1.989	-33.955
Ⅱ	1.371	0.333	1.304	2.133	1.939	-34.796
Ⅲ	1.209	-0.330	1.648	2.057	1.947	-35.566

从表 7-34 **中可以看出**：**本矿床成矿流体的** f_{O_2} **为** $10^{-33.955}\times10^5$ Pa～$10^{-35.566}\times10^5$ Pa，**属较高氧化环境**；f_{CO_2} **近接于或高于** f_{H_2O}。**从时间上来看**，**自成矿早期到晚期**，f_{O_2} **略显降低趋势**，f_{CH_4} **逐渐增大**；f_{H_2O} **早期晚期较高**，**主期相对较低**，**而** f_{CO_2}、f_{CO}、f_{H_2} **均是早晚较低**，

主期相对较高，进一步说明碲矿化与白云石有关。

f_{S_2}**主要从铁、铜的硫化物矿物的稳定关系计算，所依据的反应式和平衡常数见表** 7-35 **中**（3）**式和**（4）**式。通过计算，Ⅰ期的** f_{S_2}**为** $10^{-10.6}\times10^5$ Pa，**Ⅱ期为** $10^{-11}\times10^5$ Pa；**Ⅲ期硫逸度大于** $10^{-11.5}\times10^5$ Pa，**小于** $10^{-6.6}\times10^5$ Pa。

根据矿床的形成温度，由矿物共生组合的 log f_{Te_2} - T **关系**（**图** 7-24）**确定** f_{Te_2}**的范围。第二成矿期** f_{Te_2}**的确定依据主要是矿物组合中存在自然碲和碲铋矿，未见自然铋；第二期**

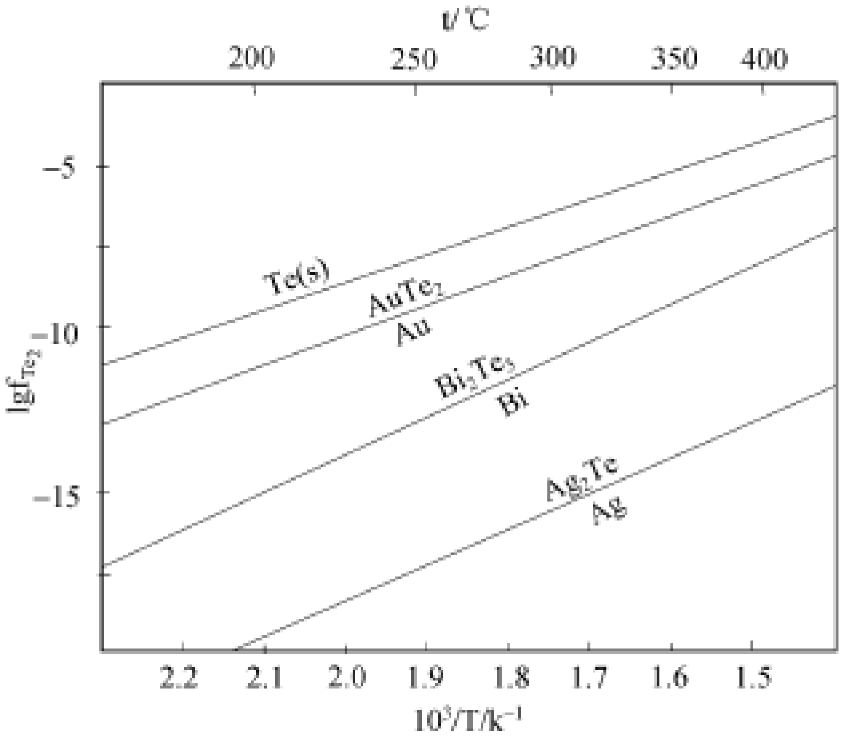


图 7-24　log f_{Te_2} - T **矿物稳定关系图**

存在自然金、碲金矿和自然银、碲银矿。从图 7-23 **中可以看出，Ⅱ期** f_{Te_2}**为** $>10^{-10.5}\times10^5$ Pa **到** $10^{-6.1}\times10^5$ Pa，**Ⅲ期为** $10^{-15.2}\times10^5$ Pa **至** $10^{-7.8}\times10^5$ Pa。**由此可见，大水沟碲矿床碲逸度高于前苏联库玛拉山及高加索等地的金碲矿床**（$f_{Te_2}=10^{-8}$～10^{-6} Pa）。

应该指出的是，大水沟碲矿床的 f_{S_2}**和** f_{Te_2}**主要受楚碲铋矿/辉碲铋矿，辉铋矿/辉碲铋矿；和碲铋矿/辉碲铋矿，楚碲铋矿/碲铋矿反应所限定。但是目前有关** Bi - S_2 - Te_2 **体系的热力学数据所知甚少，无法定量计算。因此，作者根据矿物共生组合列出矿物之间可能的反应式，然后利用吉布斯** - **杜亥姆方程**：

$$-SdT+VdP+\Sigma n_i d\mu_i=0$$

其中，S**为反应的熵变化，**V**为反应的体积变化，**n_i**为组分** i **的摩尔数变化，**μ_i**为组分** i **的化学位，**T**和** P**代表温度和压力。**

假定温度、压力为恒值，则

$$n_i d\mu_i + n_i d\mu_i = 0$$

$$d\mu_i/\ d\mu_j = -\ n_j/\ n_i$$

按上式求出各反应的斜率，作出 Bi - S_2 - Te_2 **体系的** μ_{S_2} - μ_{Te_2}**图解**（**图** 7-25）。**从图** 7-25 **可以看出，这是一个一元多相体系，共有** 9 **个单变组合，**6 **个双变组合，**4 **个零变组合。每个组合所包含的共存矿物相**≤3 **个。这就很好地解释了矿床中常见辉碲铋矿、楚碲**

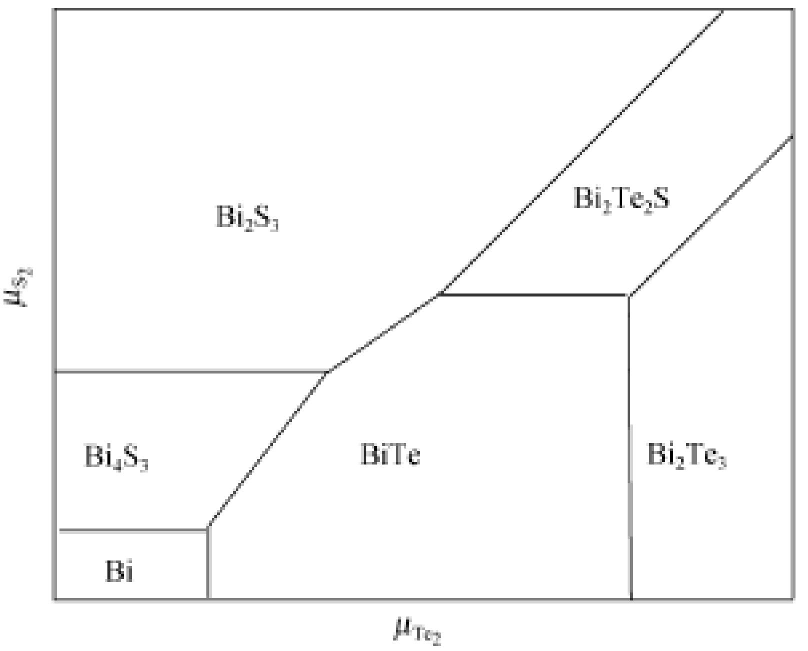


图 7-25 Bi - S$_2$ - Te$_2$ 体系的 μ_{S_2} - μ_{Te_2}图解

铋矿矿物共生组合，偶见辉碲铋矿、辉铋矿矿物共生组合，以及辉碲铋矿、碲铋矿共生组合，而没有辉铋矿和碲铋矿共生组合的原因。辉铋矿与碲铋矿无平衡共生关系，是因为它们在一起会生成辉碲铋矿，即

$$\frac{1}{3}Bi_2S_3 + \frac{2}{3}Bi_2Te_3 = Bi_2Te_2S$$

在一定温度压力条件下，f_{S_2}和 f_{Te_2}决定着矿物的共生组合及其稳定性。例如，f_{S_2}/f_{Te_2}升高有利于辉碲铋矿向辉铋矿转变，或由碲铋矿向辉碲铋矿的相转变；f_{Te_2}一定，f_{S_2}升高，楚碲铋矿可转变为辉碲铋矿；在低硫逸度且相对恒定条件下，f_{Te_2}升高，由自然铋依次相变为楚碲铋矿和碲铋矿。

（四）pH 值

pH 值用下列反应式估算：

$$3KAlSi_3O_8 + 2H^+ = KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 + 2K^+$$

$$pH = \frac{1}{2}\log K - \log M_{K^+} - \log\gamma_{K^+}$$

其中，logk 为反应平衡常数（表 7-35），m_{K^+}由包裹体液相成分分析结果得到，γ_{K^+}按 Debye - Huckel 公式计算：

$$\log\gamma_i = -AZ_i^2\sqrt{I} \quad (1 + a_i^0 B\sqrt{I})$$

$$I = \frac{1}{2}\Sigma m_i Z_i^2$$

式中 A、B 为一定温压条件下由溶剂性质所决定的两个常数（Naumov，1971）；a_i^0 为与 i 离子有效直径有关的常数（沈照理，1986）；I 为离子强度，用包裹体液相成分分析数据计算得到；m_i 为 i 离子的重量摩尔浓度；Z_i 为 i 离子的电价。第 2 期矿化：$\log K = 7.75$，$m_{K^+} = 0.107$，$\gamma_{K^+} = 0.110$，求得碲矿化时矿液 pH 值为 5.8。第 3 期：$\log K = 7.80$，$m_{K^+} = 0.071$，$\gamma_{K^+} = 0.225$，金碲矿化时 pH 值为 5.7。

表 7-35　计算用热力学数据

	反　　应	log *K*						资料来源
		100℃	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃	
1	$H_2(g)+1/2O_2(g)=H_2O(g)$	31.49	27.48	24.30	21.73	19.61	17.82	a
2	$CH_4(g)+2O_2(g)=CO_2(g)+2H_2O(g)$	111.99	98.73	88.28	79.83	72.83	66.99	
3	$FeS_2=FeS+1/2S_2(g)$	-12.51	-10.26	-8.48	-7.02	-5.81	-4.80	b
4	$4FeS_2+Cu_5FeS_4=4CuFeS_2+S_2(g)$	-17.10	-13.59	-10.83	-8.59	-6.75	-5.20	
5	$Te_2(g)=2Te$	14.12	11.53	9.48	7.82	6.46	5.31	c
6	$Au+Te_2(g)=AuTe_2$	16.46	13.56	11.27	9.42	7.89	6.61	
7	$4/3Bi+Te_2(g)=2/3Bi_2Te_3$	21.83	18.17	15.29	12.96	11.04	9.42	
8	$4Ag+Te_2(g)=2Ag_2Te$	25.83	22.36	19.62	17.40	15.57	14.04	
9	$3KAlSi_3O_8+2H^+=KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2K^+$	9.55	8.91	8.49	8.12	7.82	7.60	d
10	$H_2O=H^++OH^-$	-12.26	-11.64	-11.27	-11.13	-11.39		
11	$Te+H_2O=H_2Te+1/2O_2(g)$	-44.39	-38.32	-33.52	-29.62	-26.38		e
12	$Te+H_2O=HTe^-+H^++1/2O_2(g)$	-47.60	-42.03	-37.80	-34.55	-32.05		
13	$Te+O_2(g)+H_2O=H_2TeO_3$	32.18	27.82	24.42	21.70	19.47		
14	$Te+O_2(g)+H_2O=HTeO_3^-+H^+$	28.08	23.52	19.85	16.77	14.07		
15	$2Te+H_2O=Te_2^{2-}+2H^++1/2O_2(g)$	-56.51	-50.51	-46.07	-42.81	-40.52		
16	$AuTe_2+H_2O=Au+2H_2Te+O_2(g)$	-91.15	-78.70	-68.84	-60.84	-54.20		
17	$Ag_2Te+H_2O=2Ag+H_2Te+1/2O_2(g)$	-50.40	-43.76	-38.51	-34.27	-30.76		
18	$H_2Te=HTe^-+H^+$	-3.21	-3.71	-4.28	-4.94	-5.67		
19	$HTe^-=Te_2^-+H^+$	-11.27	-11.05	-11.03	-11.18	-11.50		
20	$2H_2Te+1/2O_2(g)=Te_2^{2-}+2H^++H_2O$	32.27	26.13	20.96	16.43	12.25		
21	$2H_2TeO_3=Te_2^{2-}+2H^++5/2O_2(g)+H_2O$	-120.87	-106.16	-94.92	-86.21	-79.46		
22	$H_2TeO_3=HTeO_3^-+H^+$	-4.10	-4.31	-4.57	-4.93	-5.40		
23	$HTeO_3^-=TeO_3^-+H^+$	-10.16	-10.10	-10.21	-10.47	-10.92		
24	$Te_2(g)+2H_2O=2H_2Te+O_2(g)$	-74.64	-65.13	-57.58	-51.43	-46.32		

注：a．据徐文　，1991；b．根据 Patterson（1981）的数据计算；c．根据 Afifi（1988）的数据计算；d．据 Helgeson（1969）；e．据 Xiaomao Zhang 等（1994）。

（五）碲在流体中的存在形式

对于碲在流体中的存在形式，Zhang 等（1994）已作了详细的热力学计算，并建立了不同温度条件下 Te-O-H 体系的 f_{O_2}-pH 图解。在 Te-O-H 体系中，碲的溶解类型有七种，即 H_2Te、HTe^-、Te^{2-}、Te_2^{2-}、H_2TeO_3、$HTeO_3^-$ 和 TeO_3^{2-}。为了确定大水沟碲矿床热液中碲的迁移形式，采用表 7-35 中的 11 至 23 反应式计算成矿流体中可能存在的 Te 络合物的溶解度。计算结果列于表 7-36。

表 7-36　碲络合物活度及碲的总活度（mol/L）

成矿期	H_2Te	HTe^-	Te^{2-}	Te_2^{2-}	H_2TeO_3	$HTeO_3^-$	TeO_3^{2-}	ΣTe
Ⅱ	8.128×10^{-9}	1.230×10^{-8}	2.344×10^{-14}	2.474×10^{-11}	2.672×10^{-16}	4.676×10^{-16}	3.089×10^{-21}	2.045×10^{-8}
Ⅲ	8.710×10^{-10}	1.202×10^{-9}	2.630×10^{-15}	5.623×10^{-13}	1.012×10^{-17}	2.723×10^{-17}	2.213×10^{-22}	2.074×10^{-9}

从表 7-36 可以看出，第 2 期要沉淀出自然碲，成矿流体中碲的总活度 ΣTe 为 2.045×10^{-8}mol/L；第 3 期形成碲金矿和碲银矿的流体的 ΣTe 为 2.074×10^{-9}mol/L。从各碲络合物活度在碲的总活度中所占的百分比来看，成矿流体中碲的存在形式以 HTe^- 为主，其次为 H_2Te，而 Te^{2-}、Te_2^{2-}、H_2TeO_3、$H_2TeO_3^-$、TeO_3^{2-} 则是微不足道的。

（六）碲沉积机制

根据碲矿床地质特征，成矿物理化学条件和 Te 的迁移形式推断碲的沉淀原因是：

(1) pH 值增大：近矿白云母化非常普遍，多呈大片的白云母出现，或呈白云母单矿物脉产出，典型的现象是在矿脉顶部构成白云母“帽”。白云母化实质上属于 H^+ 交代，经过强烈的白云母化，热流体中的 H^+ 大量被消耗，使 H^+ 离子浓度降低，有利于 HTe^- 与沉淀剂 Bi、Au、Ag、Cu 结合形成铋、金、银、铜的碲化物 。

(2) 温度的降低：根据包裹体测定结果，从Ⅰ期到Ⅲ期，成矿温度具有缓慢降低的趋势。从表 5-31 可以看出，Ⅱ期和Ⅲ期成矿流体中 Te 的活度分别为 2.045×10^{-8}mol/L 和 2.074×10^{-9}mol/L。随着温度降低，Te 的溶解度迅速减小，引起碲化物沉淀，表明降温也是引起矿质沉淀成矿的重要因素之一。

(3) f_{Te_2}降低：由反应式 $Te_2(g) + 2H_2O = 2H_2Te + O_2(g)$ 得：$\log a_{H_2Te} = \frac{1}{2}(\log K - \log f_{O_2} + \log f_{Te_2})$，由此式可知，引起 a_{H_2Te}降低的可能原因有：f_{O_2}升高、f_{Te_2}降低、温度下降。

f_{O_2}升高是影响碲的溶解度下降的重要原因，但在本矿床中目前还没有证据说明这一因素起主导作用。从矿石矿物共生组合来分析，在成矿作用过程中自然碲首先沉淀，继之是碲含量越来越低的矿物相沉淀，表明热液的 f_{Te_2}随碲化物的沉淀而降低。经计算，f_{Te_2}下降一个数量级，a_{H_2Te}降低同样的幅度。因此，f_{Te_2}下降是碲沉淀的主要原因之一。

（七）矿床成因及成矿演化

石棉碲矿床产出于志留—奥陶系浅变质碳酸盐—碎屑岩夹火山系中，矿体呈充填脉状穿层产出，明显受环形构造和 NNE（及 NNW）向断裂控制，与深部岩浆侵位有关。微量元素和黄铁矿 Co/Ni 比值等均表明它具有岩浆作用的元素组合特征；矿石的稀土元素与围岩具有显著的差异，说明成矿物质可能主要源于深部；硫同位素的低正值及白云石高度均一化的氧、碳同位素组成均显示岩浆源性质；氢氧同位素组成表明岩浆水作用特点，后期有古大气降水的参与；铅同位素组成说明具壳幔混源的异常铅特征，亦显示矿床的形成与岩浆活动有关。总体上成矿活动有关的中（偏高）温、中—深成热液充填型独立碲矿床。

由角闪片岩中锆石 U-Pb 等时线测得的上交点年龄 1159±166Ma，而下交点年龄为 142±6Ma，代表围岩热接触叠加变质时期。由深层韧性滑脱剪切作用形成的同构造花岗岩

大多集中在149～167Ma之间（徐士进等，1993），研究这些事件与成矿作用在时间和空间上可能存在的联系有助于了解成矿的时代及其演化过程。

据测试，与碲化物共生白云母的K - Ar法年龄值为144.2Ma，与区域岩浆活动年龄相近。由于碲矿脉（带）是穿插早期的磁黄铁矿脉产出，所以后者可能在此之前与变质事件同时或稍后的变质流体活动时期形成。矿区内最晚形成的含金石英脉，穿插前两者出现，其中石英微量铅同位素模式年龄为87.78Ma，石英电子自旋共振（ESR）测年数据为72±0.10、115±0.23、116±0.23、117±0.23Ma四组，属燕山晚期的产物。可见测定年龄与地质特征相吻合，说明本矿床矿化期从变质期（形成磁黄铁矿，年龄估计小于200Ma）——气液期（形成碲矿物和电气石、含氟白云石、白云石等，成矿年龄150Ma左右）——地下水改造期（形成含金石英脉，矿化年龄介于72±0.10～87.78Ma与115±0.23～117±0.23Ma之间）的演化过程，同时说明本矿床的多期、复杂和多样化特点（图7-26）。我们注意到，以地质条件等客观事实为基础，同时也分析成矿作用问题，避免混淆空间上共存而时间上顺次演进的不同地质作用的产物，是正确分析该矿床成矿演化过程的关键所在。

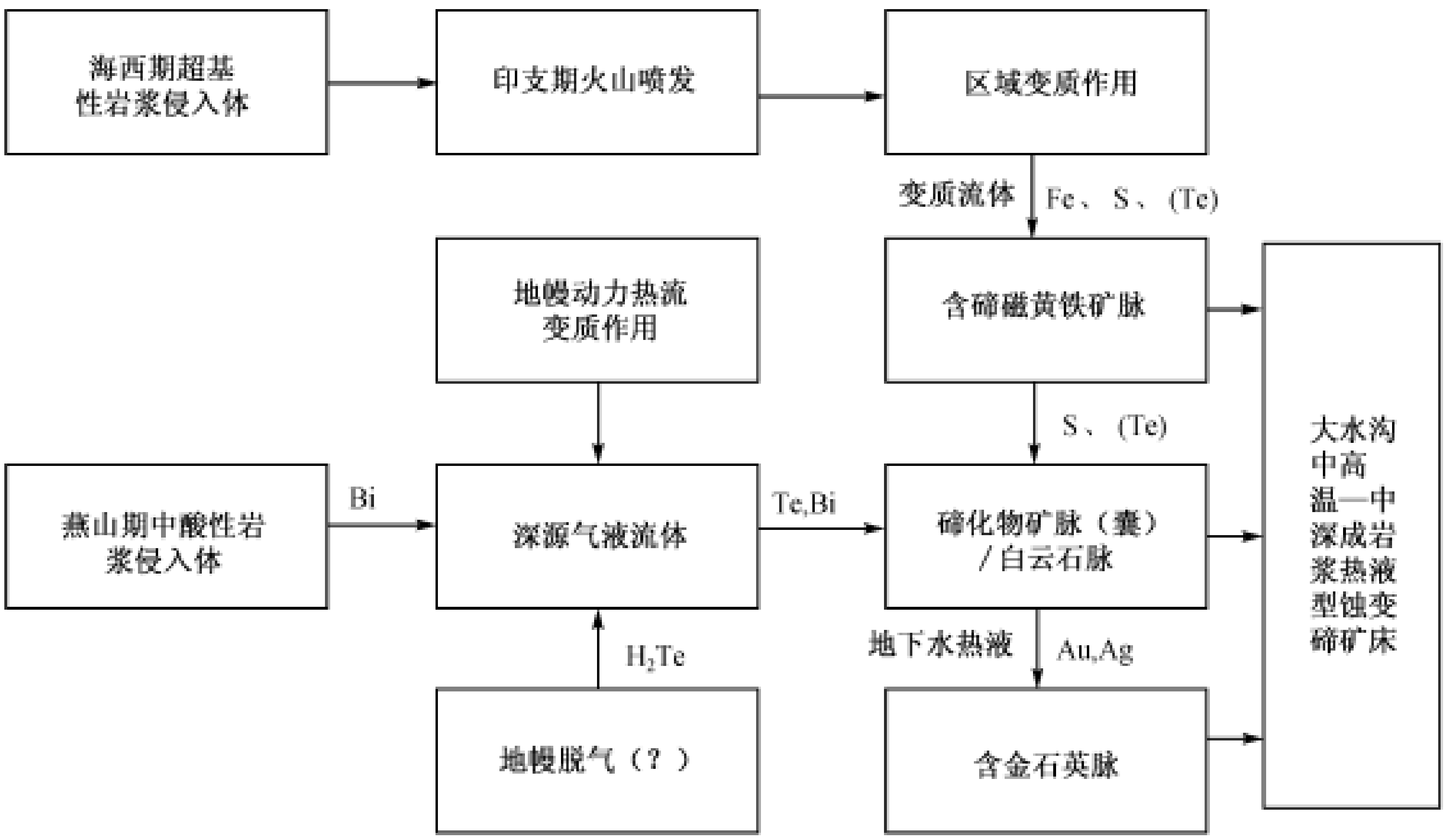


图7-26　大水沟碲矿床成矿演化趋势示意图

第四节　东坪式金矿碲成矿地球化学

“东坪式金矿”指产于冀西北水泉沟碱性杂岩体内的一系列含Te金矿床，包括东坪、后沟、中山沟、黄土梁和金家庄等金矿，总储量达特大型—超大型金矿规模，是我国金矿的新类型（图7-27）。东坪式金矿富碲特征早已普遍注意，并作为与碱性杂岩体有关的金矿化特征之一，但这种特征是否具有成因意义尚缺乏地球化学依据；另一方面，这种伴生

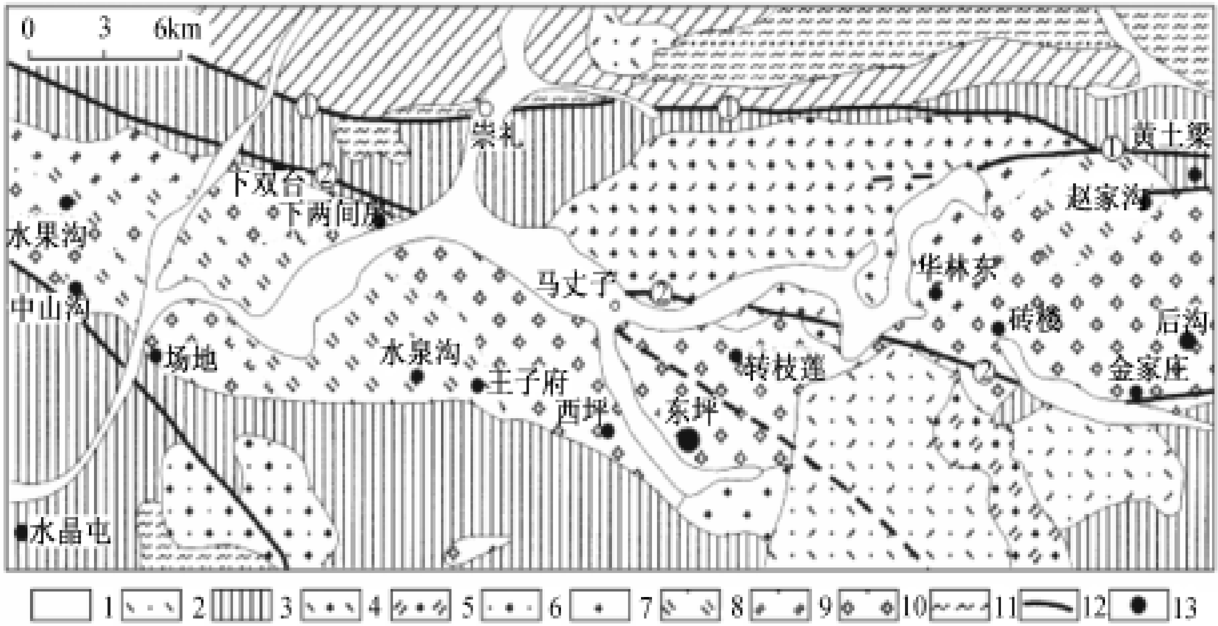


图 7-27　东坪金矿区域地质及金矿床（点）分布图

（据范宏瑞，2001）

1—第四系；2—侏罗系沉积 - 火山岩；3—太古宙桑干群变质岩；4—燕山期黑云母花岗岩；5—燕山期二长花岗岩；6—燕山期斑状花岗岩；7—燕山期钾长花岗岩；8—海西期辉石（角闪）正长岩；9— 海西期辉石（角闪）二长岩；10—海西期（含石英）碱性长石正长岩；11—太古宙花岗片麻岩；12—主要断裂；13—主要金矿床（点）；断裂编号和名称：①尚义 - 崇礼 - 赤城断裂，②杨木洼 - 马丈子断裂

碲是否构成矿化或具有综合利用价值也未予系统研究。因此，选择东坪金矿典型矿体的不同部位采样，系统研究碲的空间分布与赋存状态，揭示碲的地球化学特征，为查明本类金矿中碲的综合利用价值和探讨矿床成因提供依据。

一、矿床地质

东坪金矿位于华北克拉通北缘的水泉沟碱性杂岩南部内接触带。该岩体受一系列 EW 向、NWW 向构造带的限制，呈东西向狭长带状侵入太古宙变质岩系，局部受中生代火山岩的覆盖或花岗岩的侵入。岩性以正长岩、二长岩和石英正长岩为主，无明显的岩性、岩相分带。综合产状与放射性同位素年龄，该岩体为海西期多次侵入的碱性杂岩。

东坪金矿的矿化范围达 7 km、宽 3 km，呈 NW 方向展布，由 9 个相互平行、NNE - NE 向的矿化带组成，其中 1～70 号矿体占总储量的首位。其中 1 号矿体为一系列 NNE 走向的石英脉、石英 - 钾长石脉和石英细脉为主，分布于北侧，70 号矿体以网脉及旁侧的钾化、硅化蚀变岩构成，分布在南部，它们之间在走向上逐渐过渡，1 号矿体向下延伸逐渐向矿化蚀变岩过渡。与金矿化密切相关的围岩蚀变包括钾长石化、硅化、绢云母化和黄铁矿化。

矿化作用分为热液期和次生期。热液期又可进一步划分为四个阶段：硅化 - 钾长石化阶段（Ⅰ）、黄铁矿 - 石英阶段（Ⅱ）、硫化物 - 石英阶段（Ⅲ）和碳酸盐阶段（Ⅳ）。金成矿作用发生在Ⅱ、Ⅲ阶段。矿石中脉石矿物占 90% 以上，金属矿物一般不超过 5%，呈典型的少硫化物特征。脉石矿物以石英、钾长石和钠长石为主，根据它们的产状、比例基本划分为石英脉型与蚀变岩型，其矿物组成对比如表 7-37。

表 7-37　东坪金矿两类矿石主要组成矿物

	石英脉型	蚀变岩型
脉石矿物	石英为主，伟晶钾长石、微斜（条纹）长石、绢云母、方解石	钾长石、微斜（条纹）长石、钠长石、石英、绢云母、方解石
金属矿物	黄铁矿、褐铁矿、假象赤铁矿、镜铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿	黄铁矿、磁铁矿、赤铁矿、方铅矿、黄铜矿、闪锌矿
结 构	充填、交代和固熔体等结构	充填、交代和碎裂结构等
构 造	团块状、细脉状、条带状、晶洞状和蜂窝状等	浸染状、网脉状、团块状等

二、碲、金品位及其分布特征

（一）碲金品位统计特征

以 Au 的品位不小于 1g/t 为金矿石，测定 64 个矿石样品的 Au、Te 含量的频率分布直方图（图 7-28）。可见 Au、Te 在含量直方图 7-28a、b 上均显示双母态分布，其中 Au、Te 的含量区域的上、下限和中值非常接近，其中上限分别是 67×10^{-6}、71×10^{-6}，平均值分别是 9.36×10^{-6}、6.71×10^{-6}，变异系数分别为 1.55、2.10，Te/Au 比值为 0.72。Au、Te 的低品位值域显示正偏倚分布特点。如图 2c、d，由于含量值域的分割尺度与非对数的不同，显示分布模式较双母体模式更为复杂。Au 在（1～6.3）$\times10^{-6}$（对数值 0～0.8）、（6.3～39.8）$\times10^{-6}$（对数值 0.8～1.6）两个值域内的样品占绝大多数，超过 39.8×10^{-6}

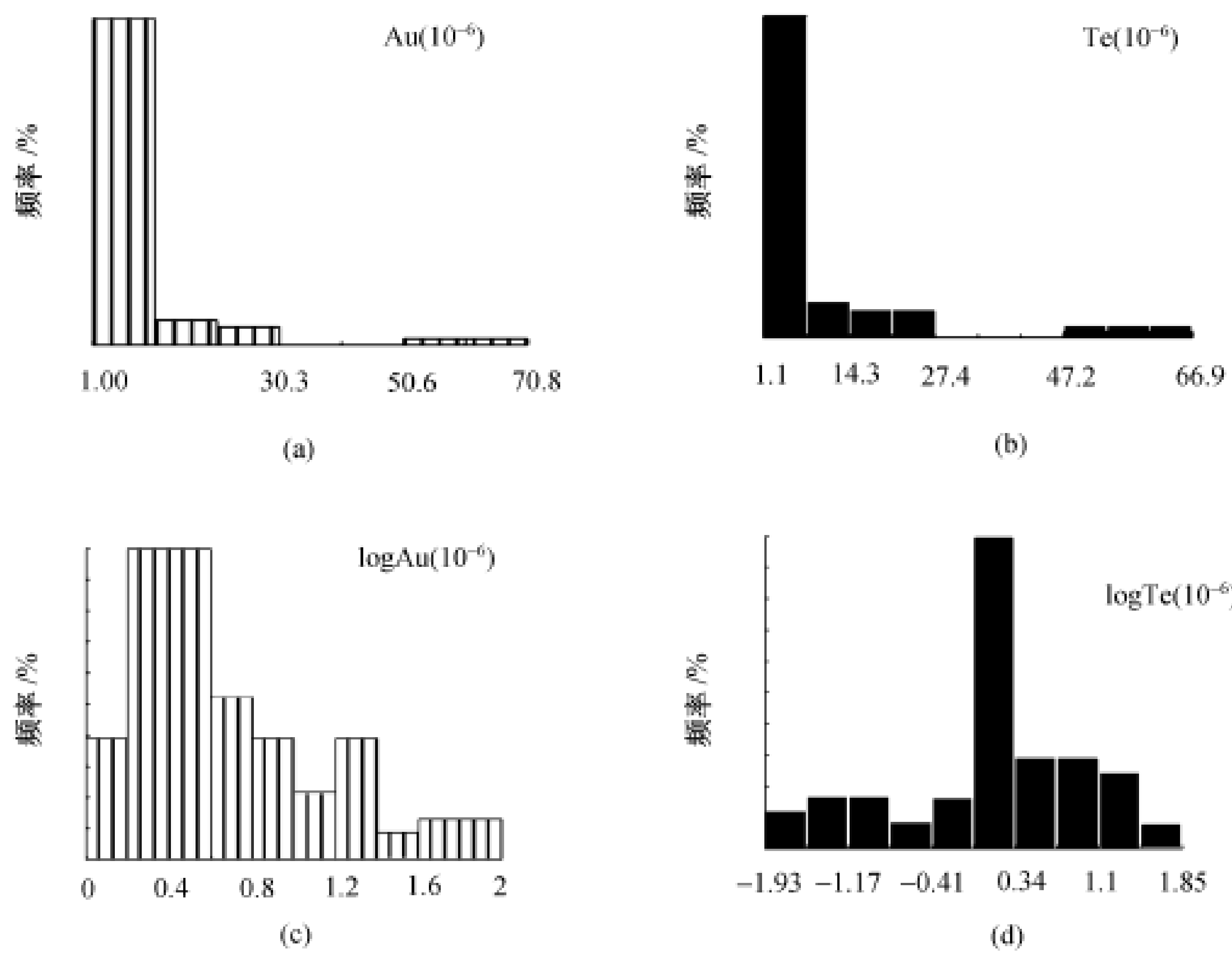


图 7-28　东坪金矿矿石碲、金丰度频率分布（$n=64$）

的富矿石只占极少数。Te 在 0.39～5.25（对数值 -0.41～0.72）、5.25～71（对数值 0.72～1.85）$\times 10^{-6}$两个值域的样品占大多数，0.011×10^{-6}～0.39×10^{-6}（对数值小于 -0.41）值域的样品最少。对比 Au、Te 品位的分布差异，可见 Au 在低含量母体（1×10^{-6}～10×10^{-6}）的样品占优势，而 Te 的情况相反——即高含量母体（$>1\times 10^{-6}$）的样品占优势。

（二）碲金品位与矿石类型的关系

为了进一步探讨 Au、Te 品位的关系，将石英脉型或蚀变岩型矿石分别投影到 Au - Te 含量图（图 7-29）。由图 7-29 可知，石英脉型矿石的 Te/Au 的平均值接近 1，且 Te/Au 比值较稳定；两者差异在 Au 的低含量区域尤其明显，随 Au 含量的提高，蚀变岩型矿石的 Te/Au 比值逐渐增加并接近石英脉型矿石的相应比值（Te/Au = 1）。因此，石英脉型矿体是 Te 的富集体。

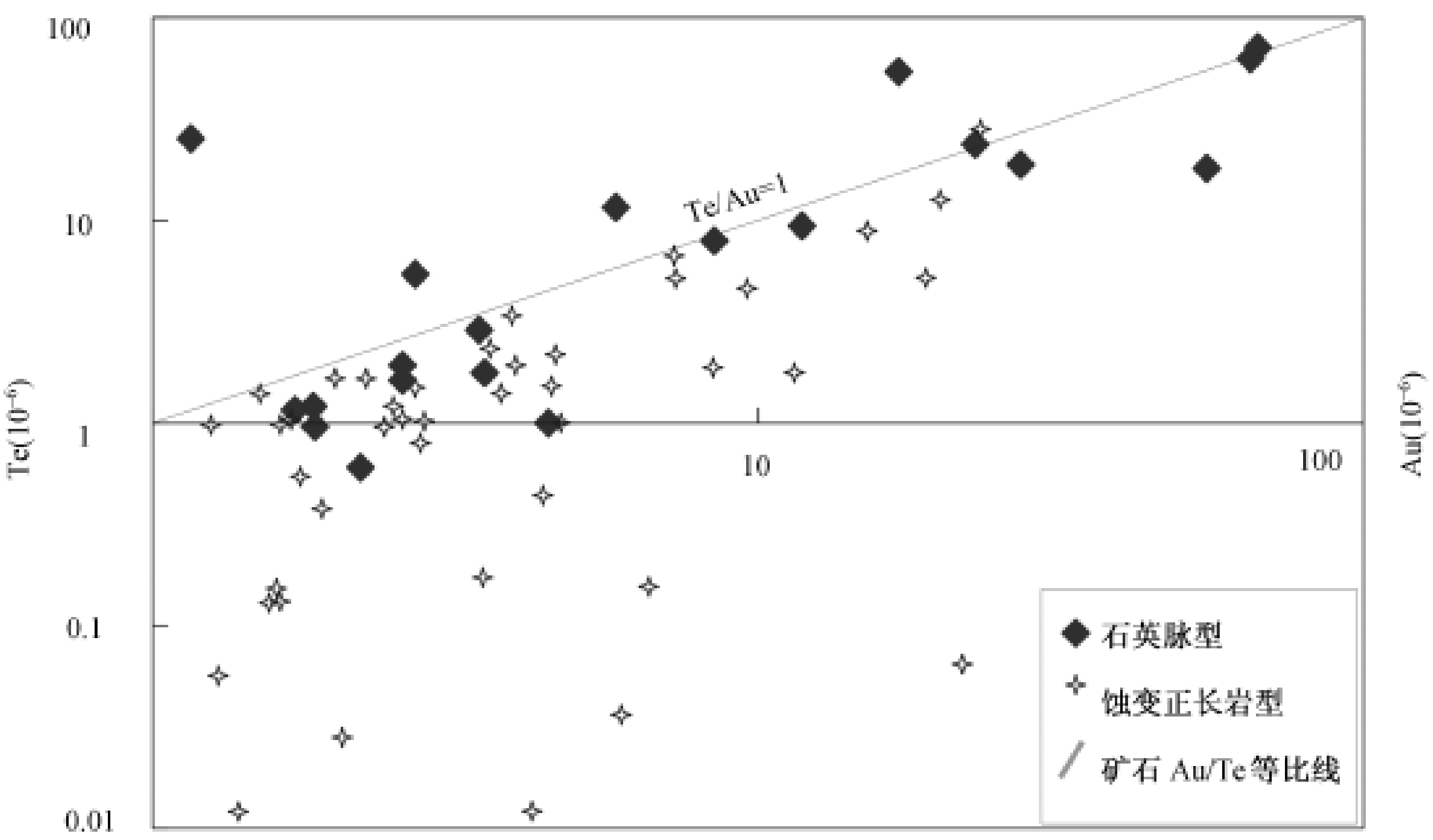


图 7-29 东坪金矿矿石类型与碲、金协变关系

（三）Au、Te 品位的空间分布

为检验矿化强度与高程的关系，分析了矿体在不同高程的短剖面矿石样品 Au、Te 丰度，它们的矿化强度及相关性特征见表 7-38。

表 7-38 两类矿体 Au、Te 含量（10^{-6}）均值、比值和相关系数对比

采样位置	剖面类型	样品数	Au 均值	Te 均值	Te/Au	r_{Au-Te}
1 号矿体 1700m 剖面	钾长石石英细脉	7	0.593	0.329	0.555	0.911
1 号矿体 1584m 剖面	石英脉 - 蚀变岩过渡带	7	3.048	2.398	0.787	0.781
1 号矿体 1344m 剖面	夹石英网脉的蚀变带	11	3.454	3.424	0.991	0.938
70 号矿体钻孔剖面	蚀变二长岩型	30	2.407	1.158	0.481	0.613

由表 7-38 可知：①石英脉及旁侧矿化蚀变岩的 Au、Te 比值较接近，且相关系数较

高，而典型蚀变二长岩的 Te/ Au 比值小于 0.5，且相关性差；②在 1 号矿体，随石英脉 - 蚀变岩的剖面高程增加，总体金矿化强度减弱，Te/ Au 逐渐接近蚀变二长岩型矿体的相应值；③Te/ Au 比值随金矿化强度增强而增大，碲的富集伴随金矿化强度的增强。这与上述统计规律吻合，显示 Te 的富集对形成富金矿石重要作用；④上述各矿化 - 蚀变剖面的 Au、Te 平均矿化强度表现出一致的“上弱下强”现象与良好的同步性，而无前人描述的“上碲下金”分带现象。对矿体中 Au、Te 的空间关系，选择 1、70 号矿体矿石，测定其中的 Au、Te 含量，结果见图 7-30。可知除 2 个样品（DP97 - 10、DP97 - 14）外，Au、Te 在

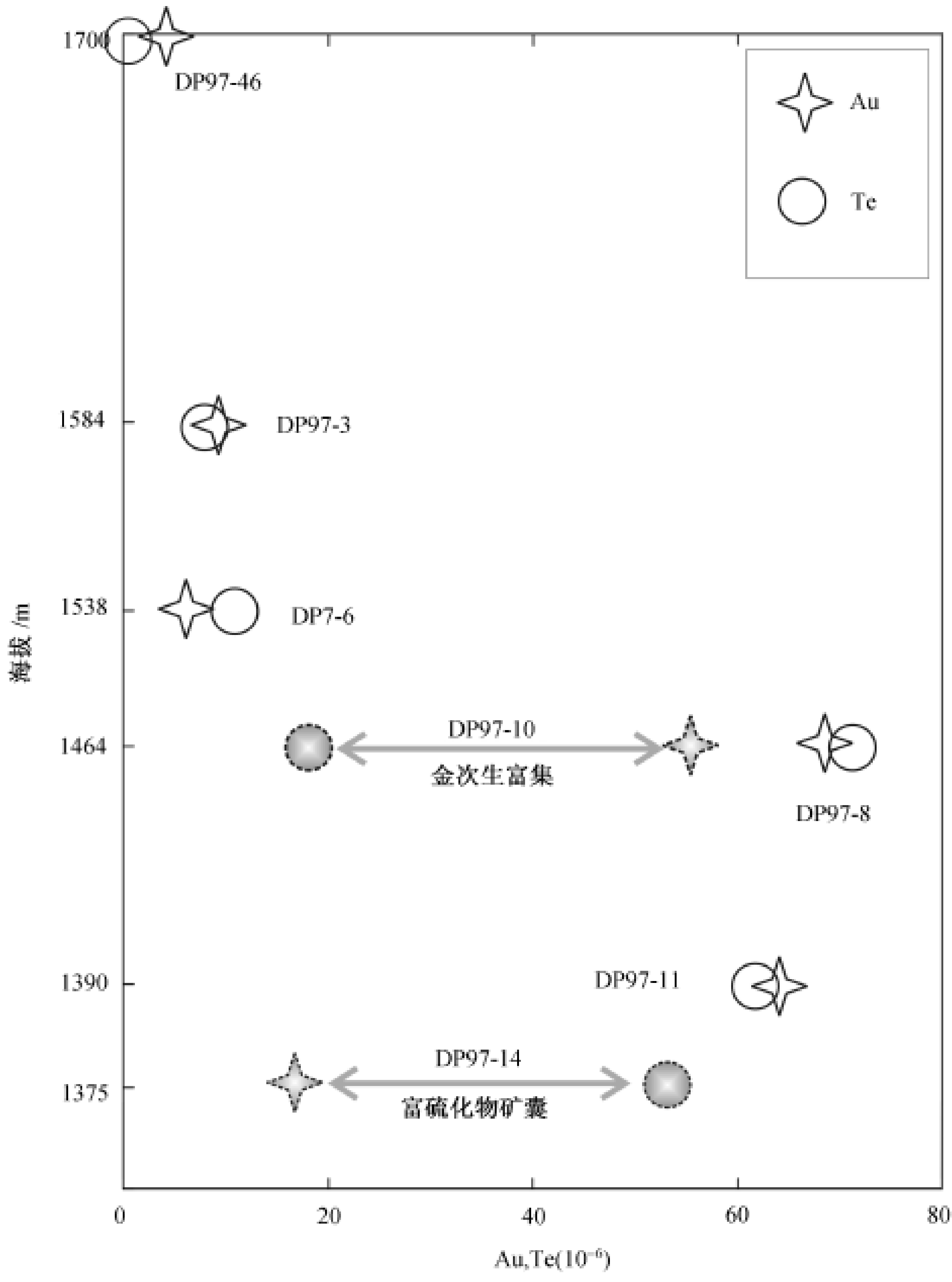


图 7-30　石英脉矿体 Te、Au 品位与高程关系

石英脉矿石内含量几乎完全同步变化，相关系数（$n = 5$）达到 0.98。

综上所述，东坪式金矿的石英脉型金矿体同时为碲的富集体，Au、Te 在其中高度正

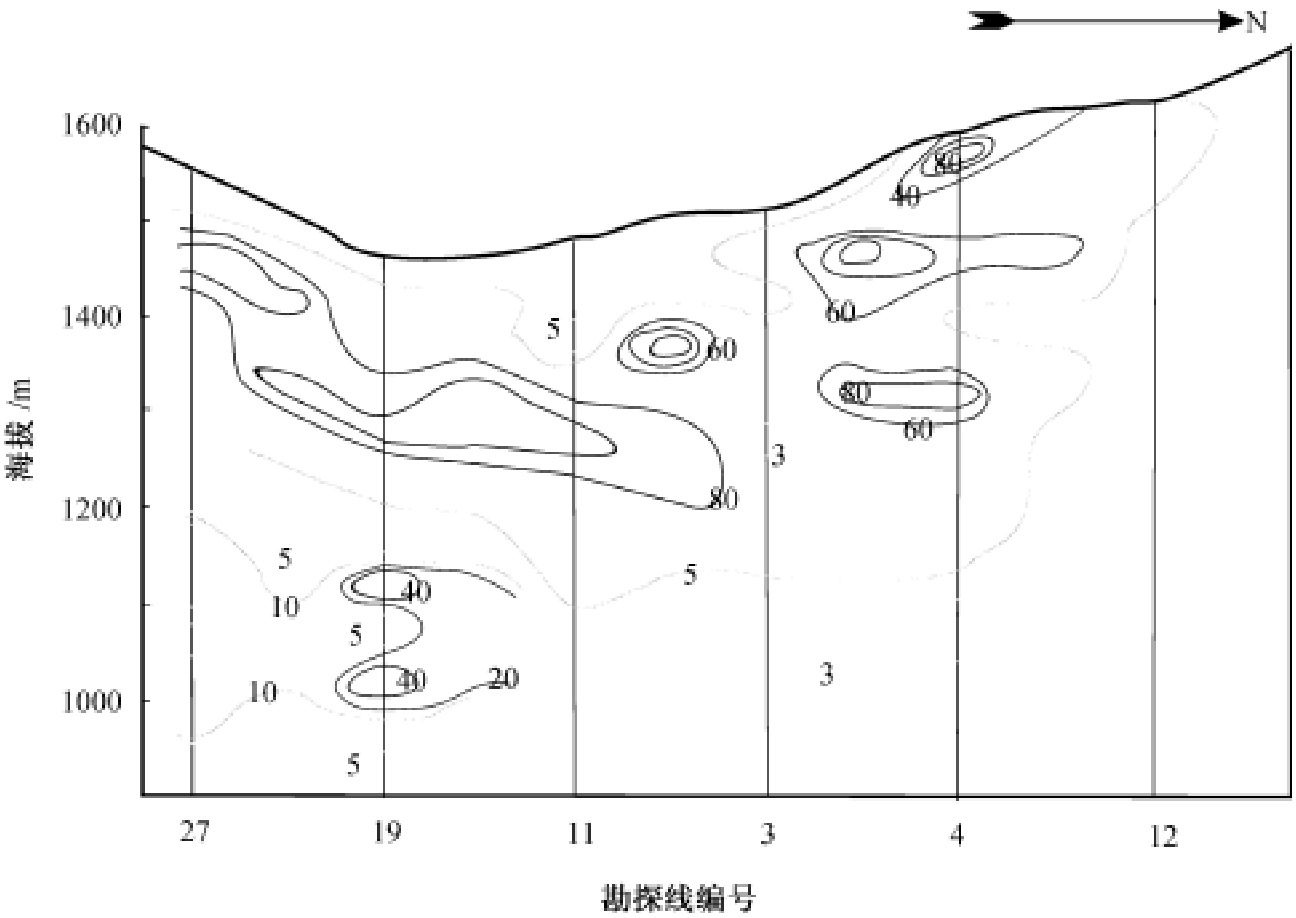


图 7-31　东坪金矿 1 - 70 号脉群金、碲矿化强度等值线图

(据宋国瑞和赵振华等修改，1996)

相关，具有一致的富集中心（图 7-31）。根据该类矿体的金资源量和 Te/Au 比值，碲达到伴生矿床的品位要求和规模，建议与蚀变岩型矿体分别开采，以提高金的萃取率和防止碲的贫化。

三、碲的赋存状态及碲矿物的共生组合与生成顺序

(一) 碲的赋存状态

目前在东坪金矿已发现 Au、Ag、Pb、Zn、Fe、Cu、Bi、O、S 等 9 种元素的碲独立矿物 13 种，未名相 12 种（表 7-39）。不同类型碲矿物的成分测定结果列于表 4-8。

(二) 碲矿物的共生组合和生成顺序

前人对矿石组成矿物和自然金的共生组合、生成顺序和成矿阶段作过系统总结。因此，在观察金、银碲化物及其共生组合，特别是它们与自然金、寄主矿物关系的基础上，即可推测金、银碲化物的大致生成顺序。结论如下：

(1) 在所采集的东坪式金矿石中，碲化物只产于石英脉型矿体及其顶、底板的硅化带，而蚀变岩型矿体无论金品位多高（最高达 50×10^{-6}），均未发现碲化物的踪迹。上述现象与江苏溧水县火山岩型金矿的 Te 富集在石英细脉中相似 。

(2) 碲化物包括 Au、Ag、Pb 和 Bi 碲化物，其中 Au、Ag 碲化物较普遍，占碲化物总量的 70%以上。它们与自然金、方铅矿、黄铜矿、自然银和自然碲共生或形成连生体，并主要分布于硫化物，特别是方铅矿、黄铁矿和闪锌矿的表面或裂隙，呈现硫化物阶段集中成矿的特点，而自然金广泛分布于石英、硫化物的表面、裂隙甚至晶隙，表现多阶段成

福建省地质矿产局科技情报室编，1986，金矿地质资料选编（第二十五辑），192～199。

表 7-39 “东坪式”金矿发现的独立碲矿物和部分未名相

矿物	理论分子式	形态与共生组合	产状	备注
碲金矿	$AuTe_2$	包裹体、出溶体和裂隙	黄铁矿、石英内	[1,2,3]
碲金银矿	$AuAg_3Te_2$	黄铁矿的裂隙、表面	自然金的包体	[2]
碲铅矿	PbTe	与方铅矿、黄铜矿共生	石英脉型	[1,3]
辉碲铅矿	$TePb_3S_2$	不详	不详	[1,3]
自然碲	Te	与方铅矿、粒碲银矿共生	硫化物石英脉	[1,3]
东坪石@	$AuTeO_3$	碲金矿的氧化产物	石英脉	[2]
碲酸铅金矿@	$Au(PbO)_3[TeO_4]_2$	与金碲化物包裹于自然金	石英脉	[2,5]
未名相(X1)	$Au_2Te_3S_2$	与自然金、自然碲共生	不详	[1]
未名相(X2)	Au_2Te	与碲金矿、自然金等共生	不详	[1]
未名相(X3)	Au_2TeO_4(A)	碲金矿的氧化产物	不详	[1,4]
未名相(X4)	Au_2TeO_4(B)	碲金矿的氧化产物	不详	[1,4]
未名相(X5)	$AuTeO_4$	碲金矿的氧化产物	不详	[1,4]
未名相(X6)	Au_2CuTeO_4	与碲酸盐分布于石英裂隙	石英脉	[5]
未名相(X7)	$Au_2Te_2O_5$	碲金矿边缘的氧化产物	石英脉	[5]
斜方碲金矿	$AuTe_2$	含 Ag 一般高于 3%	东坪金矿	
碲银矿	Ag_2Te	与碲金银矿、自然金共生于黄铁矿裂隙	硫化物石英脉	
六方碲银矿	$Ag_{5-x}Te_3$	与自然碲从方铅矿中出溶	同上	本文发现
自然银	Ag	产于黄铁矿裂隙	同上	
未名相(X8)	$H_2Pb_2Fe_4[(Te,S)O_4]_{9.7}-12H_2O$	黄铁矿裂隙、边缘凹陷处	东坪金矿黄铁矿石英脉	
中山石@	$(Zn,Fe)_2[Te_3O_8]$	碲化物、闪锌矿的氧化产物,自然金共生	中山沟金矿硫化物石英脉	
硫碲铅矿	$Pb[(Te,S)O_4]$			

注:[1] 宋国瑞和赵振华(1996);[2] 蔡长金,陆荣军和宋湘荣(1994);[3] 张齐道(1992);[4] 田澍章和李秀梅(1996);[5] 蔡长军(1996);@未获得国际新矿物委员会的正式命名。

矿的特点。

(3) Au - Te、Ag - Te 和 Au - Ag - Te 三个系列碲化物的共生组合按产状特点分为:(I) 包裹于黄铁矿内的碲金矿(a)、碲金矿 + 碲金银矿 ± 黄铜矿(b)、χ 相 + 碲金矿或 χ 相 + 自然金(c)、自然金 + Ag_3Au_2Te(d)、自然金 + 碲铅矿(e);(II) 黄铁矿裂隙或边缘的碲金矿 + 方铅矿(f)、斜方碲金矿 + 自然金(g)、碲金银矿 + 自然金(h)、碲银矿 + 碲金银矿(i);(III) 方铅矿(个别闪锌矿)包裹的六方碲银矿 + 自然碲 ± 黄铜矿(j)、碲金矿(k)以及自然金 + 碲金矿 + 自然碲 ± 碲铅矿(l)、自然金 + Au_2Te + Au_2Te + 自然碲环带状构造(m)。

(4) 上述共生组合中,l、m 的矿物相数大于独立组分数而与相率矛盾,结合岩矿观察,应属于交代结构,c、d 可能属于 Au - Ag - Te 的不可淬火相在低温下的分解产物,不能作为平衡矿物组合,e、f 和 k 属于 Kelly and Goddard 认为的非平衡组合。故可靠的平衡矿物组合只有 a、b、g、h、i 和 j。相应的形成温度范围分别为 < 464、304、 < 447、304、50、≥210℃。除 i 异常外,它们的平衡温度与对应于阶段 II、III 的黄铁矿、方铅矿的包裹体测温结果(分别为 390 - 230、330 - 220℃)较吻合。结合碲铋矿、碲铅矿以及碲含氧盐的产状,东坪式金矿碲矿物的生成顺序见表 7-40。

表 7-40 “东坪式”金矿床主要矿物的生成顺序*

矿 物	钾化蚀变期	石英脉热液期			次生作用期
	硅化 - 钾长石化阶段	黄铁矿 - 石英阶段	硫化物 - 石英阶段	碳酸盐阶段	氧化物阶段
钾长石	——	——			
石 英	——	——	——	— —	
黄铁矿	——	——	——	-	
磁铁矿	——	——			
赤铁矿	——				——
黄铜矿			——		
铜 蓝					——
方铅矿			——		
闪锌矿			——		
自然金	—	——	——	——	——
自然银			—		
碲铋矿		——			
碲金矿		——	——		
斜方碲金矿			—		
碲金银矿		—	——		
碲银矿			—		
自然碲			—		
碲铅矿		——	——		
方解石				——	
重晶石					——
碲酸盐					——
碲含氧盐					——
褐铁矿					——

* 主要矿物的生成顺序参考前人资料。

(5) 通过典型矿石中自然金与 Au、Ag 碲化物的粒度、产状统计与对比发现，东坪式金矿石中除自然金外，Au、Ag 碲化物是非常重要的金矿物。后者既是石英脉型富金矿石的主要金矿物之一，同时也决定了矿石的 Te/Au 比值。这可以从本次采集的大多数石英型矿石具有稳定的 Te/Au 比值（Te/Au≈1）得到证实。个别样品具有异常 Te/Au 比值的原因较为复杂：在含金硫化物矿囊中（硫化物可达 10%），碲化物以碲银矿、自然金、自然银和碲金银矿时，Te/Au > 3；Au、Ag 碲化物的次生氧化也可以造成矿石 Te/Au 比值的变化：在黄铁矿氧化的酸性介质条件下，Te 流失可以造成 Te/Au 比值降低，而在方铅矿为寄主矿物时，碲金矿氧化形成自然金和 Pb（亚）碲酸盐，Au、Te 分离但无流失，故矿石 Te/Au 比值保持基本不变。

四、碲富集机制的地球化学

（一）成矿流体性质与条件

根据矿物包裹体，H、O、C 同位素和矿物共生组合等综合分析，获得东坪式金矿的流体性质、物理化学条件以及可能来源等参数如表 7-41。其中温度、压力、pH、*E*h 和流体性质为直接测量包裹体的相应参数获得，$\log f_{O_2}$、$\log f_{S_2}$ 为根据金属矿物共生组合在相应温度条件下的稳定场获得，$\log f_{Te_2}$ 为根据一定硫化物背景中碲化物共生组合的温度 - 碲

表 7-41 “东坪式”金矿床热液成矿阶段的物理化学条件

阶段 / 参数	硅化-钾长石化阶段	黄铁矿-石英阶段	硫化物-石英阶段	碳酸盐阶段
温度/℃	300-250	390～230	330-200	200-140[1,2]
压力/MPa	75[1]	66[1]～110[2]	54[1]～144[2]	49[1]～33[2]
pH 值	8.58[1]	4.92～8.6[1]		5.8～7.6
*E*h 值		-0.54～-0.94[1]		-0.28～-0.81[1]
Log fTe_2值		-6～-10→-20		
Log f_{O_2}值	-33	-29	-34～-25	-30～-36[2]
Log f_{S_2}值	-10	-12	-5～-11	≤-11
流体性质、组成与来源	单相或二相低盐度(～6.5% NaCl)区域建造水	富 CO_2 的中等盐度(9%-11.9% NaCl)深部来源流体加入到区域建造水		同钾长石-石英阶段

[1] 周令治，1992；[2] 莫测辉，1995，中国科学院广州地球化学研究所博士论文。

逸度平衡线获得，流体组成与来源为根据包裹体化学组分及其 C、O 和 H 同位素组成范围推测。

(二) 碲的来源与区域背景

一般认为东坪式金矿与碱质类浅成热液 (alkalic epithermal) 金矿相似，因而 Te 来源于水泉沟碱性杂岩，也有人提出 Te 来自时空上更广泛的“区域地球化学场”。为此，对“东坪式”金矿区 5km 以外的地质剖面上地质体 Te、Au 丰度进行了测定，矿区内未矿化蚀变岩和华北地台某些富 Te 金矿的区域地质体作对比，结果见图 7-32，区域变质岩的 Te 丰度低于检出限而未在图中标出。

由图 7-32 可见：①区域 Au、Te 背景丰度分别为，Au (3～50) $\times 10^{-9}$，在前人数据范围内，Te (5～600) $\times 10^{-9}$，与下地壳丰度值 (100×10^{-9}) 相当 (Taylor，1985)；②它们的下限低于各自的检出限，特别是在区域变质岩、混合岩中，较得田沟、圵来庄金矿的相应背景低得多；③水泉沟岩体南接触带的火山岩系和石英脉矿体蚀变岩内的正长岩具有较高的 Te 背景和 Te/Au 比 (7～10)，而蚀变岩型矿体外围的二长岩既无 Te 的富集，也无 Te 的亏损。结合石英脉型矿体样品 Te、Au 的高度正相关性，表明 Te 并非近矿来源，而可能来自后期岩浆活动产生的富 Te 流体。

据对意大利 La Fossa 现代火山喷气口及其热液蚀变岩的研究表明，自然碲、自然金微米颗粒呈喷气升华物赋存于含大量 SO_3、Cl 挥发分的非晶 SiO_2 带的空洞、孔隙中，流体金属元素组合包括 Pb、Bi、Te、Tl、Sb、Sn (2×10^{-6}～0.2%) 以及微量的 Au、Ag (～9×10^{-9})，其中 Te 的含量范围为 (5～75) $\times 10^{-6}$。这种高 Te/Au 比值的流体同样可见于 Broadlands-Ohaaki 低温少硫热液体系。洋底海山喷气口的热液组分也具有 Te 与 Tl、Pb、Sb、As 等组合，它们来源于深部岩浆的“脱气”。

东坪式金矿富 Te 阶段 (II、III) 的流体明显富 CO_2、且盐度较高，石英脉型矿体同时富集 Te、Pb、Bi、Mo 和 Sb，该组合与现代地热流体的“难水溶的挥发型元素”组合十分相似，它们可能来源于区域燕山期的岩浆脱气，并在流体中呈悬浮颗粒迁移。

(三) 碲的富集机制

东坪式金矿中碲的富集机制必须考虑下列新的因素：①富 Te 金矿石产于石英脉及其

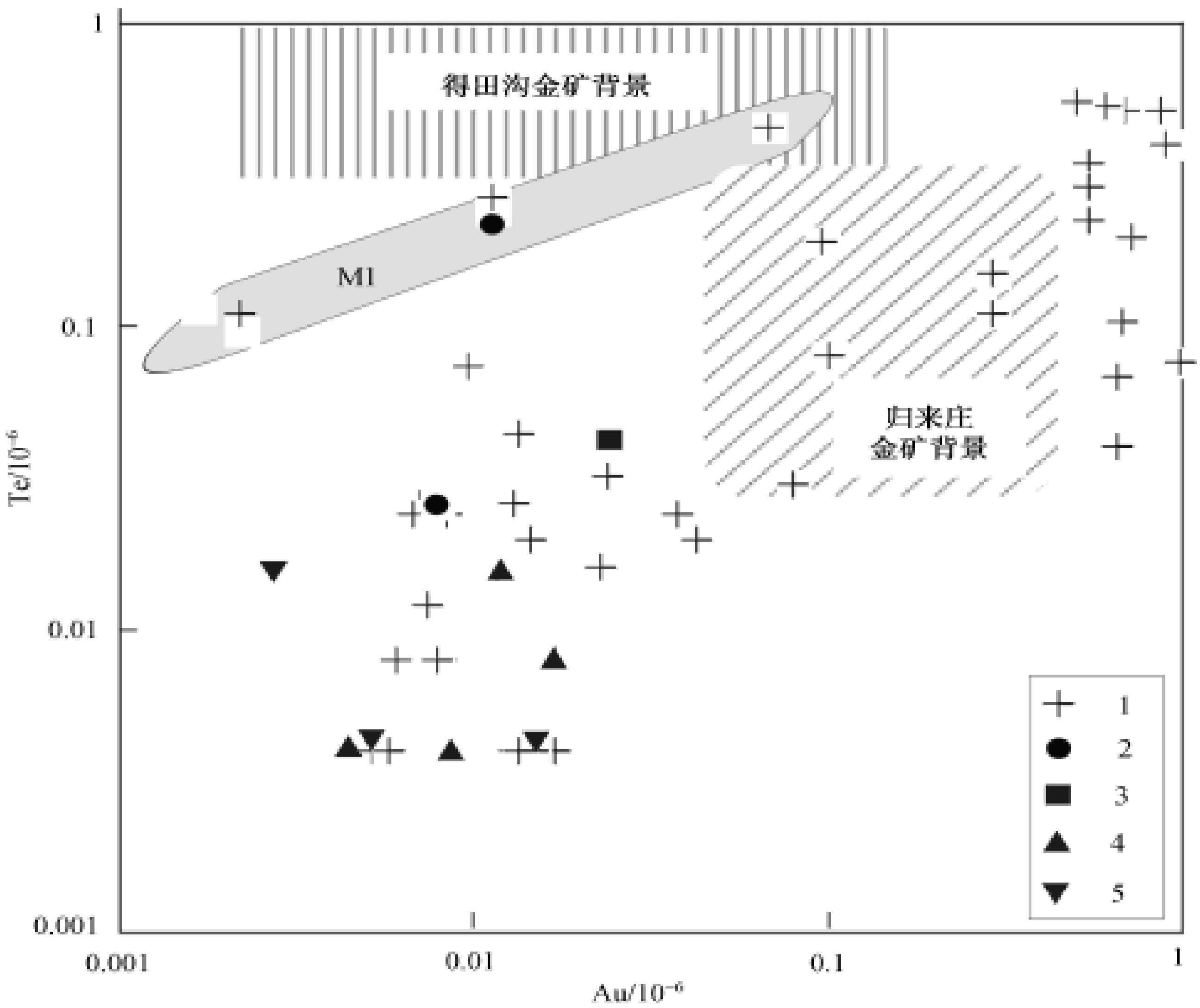


图 7-32　东坪金矿外围火成岩的金、碲背景值及其区域对比

1—正长岩类；2—安山岩类；3—煌斑岩类；4—斑状花岗岩；5—细粒花岗岩，M—非矿化石英脉旁的正长岩；得田沟金矿的区域围岩主要为角闪岩、片麻岩和正长岩（崔艳合等，1996），归来庄金矿的围岩主要为二长（闪长）斑岩（林景仟等，1997），它们的测试方法不详

顶底板，区域同时产出贫 Te 的蚀变岩型金矿石；②Au 的矿化早于 Te 而晚于 Te 结束，后者只在黄铁矿 - 石英阶段（Ⅱ）和硫化物 - 石英阶段（Ⅲ）发生富集，该阶段流体盐度较高，且富幔源 C、岩浆 S 等挥发分，H - O 同位素组成最接近区域岩浆岩范围；③石英脉型矿体既有 Au - Te 组合，局部可见 Ag - Te 组合，前者的碲化物与自然金伴生，后者与自然银伴生，显示碲的不饱和与被动富集的特征；④本区的 Au - Ag - Te 体系普遍具有 C - P ≥1，即矿物相数总是比独立组分数至少差 1 的特点，说明本体系至少 1 个为活动组分，而自然金的普遍产出，Au 实际为惰性组分，结合含 Te 金矿石与石英脉构造的依存关系，故推测 Te 是活动组分；⑤自然金←碲金矿←自然金 + Au_2Te 环带结构（中心←边缘）和碲铅矿 - 自然金连生体在热力学上难于用 Au、Te“同源 - 各自配合物迁移 - 共沉淀”化学平衡机制解释。

综上所述，东坪式金矿的 Te、Bi、Mo、Sb 和部分 Pb、Au、Ag 来自以 CO_2 等挥发分为主体的岩浆射气。其中，Te、Bi、Mo、Sb 和 Pb 等“难水溶性组分”迁移距离较短，并在断裂 - 石英脉中与富含 Au、Ag 的建造水混合，或被早阶段的 Au、Ag 富集体“捕获”，形成具有 Au - Te 矿化富集中心和局部具有 Ag - Te 或 Pb - Te 组合的硫化物矿囊。

五、改造成矿：来自碲富集行为的证据

东坪式金矿的矿质来源、流体来源以及成矿流体驱动力等成因问题提出过多种假说，

并与太古宙绿岩带脉状金矿、碱质类浅成热液金矿和造山带金矿模式相对比。从碲在两类矿石中分布的差异、Au - Te 组合与断裂 - 石英脉的密切关系，作者认为燕山期岩浆活动及其流体的“改造作用”是形成具有复杂地质背景的东坪式特大型金矿的决定性因素，碲和部分金可能主要来自燕山期或更年轻的岩浆活动及其脱气流体。

第八章　铟的地球化学、矿物学和富集成矿规律

1863年，德国学者 Reich 和 Richter 用光谱法分析闪锌矿时发现了一种具有蓝色光谱线的元素，确定为自然界一种新发现的元素，被定名为“Indium”，中文名为“铟”，元素符号为“In”。铟是自然界最稀少、最不易形成独立矿物的元素之一，因此前苏联学者根据铟在自然界的稀少性和分散性将其归于分散元素的行列。

从已有的研究来看，铟元素存在形式的分散性是肯定无疑的，已发现的铟矿物也是屈指可数的，但在一定的地质与成矿条件下，形成工业富集也是毫无疑问的，在前苏联、日本、美国、加拿大、秘鲁、瑞典、中国等，都有富铟矿床、铟矿体甚至铟矿床存在。并且，铟的富集成矿具有一定的规律性。

第一节　铟的研究与利用

一、铟的资源状况

到20世纪90年代初为止，美国已探明铟储量1万吨左右，秘鲁、瑞典、南非、加拿大等国均为数千吨（中国地质矿产信息研究院，1993）。

铟资源主要产地有秘鲁、玻利维亚、加拿大、俄罗斯、中国、法国、比利时、英国、美国和日本等，大部分富铟矿床都产于环太平洋带。加拿大的 Mount Pleasant 锡多金属矿床就拥有数千吨铟，1998年投产后年产铟25t，产锡3500t。俄罗斯的富铟矿床产于远东地区。美国和日本是全世界铟消费大国，对铟资源非常重视，20多年来一直重视对铟资源的勘查和保护，相继也有不少富铟矿床发现，如日本的鹿儿岛、苗木、丰羽、*Toyoha*、*Nakakoshi* 等矿床，是日本有名的富铟矿床。我国铟的潜在资源相当丰富，全国16个省区都有富铟矿床发现，已探明铟储量近2万吨，远景储量大于10万吨，80%以上的储量分布在广西、云南、内蒙古、广东四省区（四省区25处富铟矿床中，大、中型富铟矿床12处，小型3处，探明储量1万多吨，占全国铟储量的80%以上），其中以广西和云南居首，仅位于南岭西段的大厂矿田铟储量达6000吨以上，都龙锡锌矿床铟储量达4000多吨，个旧锡矿铟储量达2000多吨，同一地区的白牛厂锡多金属矿床也是一个超大型富铟矿床。研究显示，内蒙古东部地区的孟恩陶勒盖、大井、布敦化、白音诺、闹牛山、敖脑达巴等锡-铅-锌-银多金属矿床也含有很高的铟，孟恩陶勒盖矿床铟储量达400多吨，该区有可能成为我国另一个重要的富铟矿床密集区。

过去认为铟主要从铅锌矿床中回收，其实并非所有的铅锌矿床都富铟，其中一个重要原因是由于铟资源的稀少，故把铅锌矿石中铟的回收指标定得很低（5×10^{-6}～10×10^{-6}，全国矿产储量委员会办公室，1987）。我们所说的富铟矿床，是指铟在矿床中大量富集了的矿床，矿石中一般铟含量在（50～100）$\times10^{-6}$以上，闪锌矿（为主要含铟金属矿物）

为（500～3000）$\times 10^{-6}$，甚至更高。

处于环太平洋带中的印度尼西亚、马来西亚等国，产出有世界著名的锡石硫化物矿床，但是这些国家由于工业发现的滞后，对铟的研究与开发也相对薄弱，相信这些地区的铟具有巨大的资源潜力等待开发利用。

二、铟的应用及需求

从铟的发现到1950年以前的近100年中，铟的研究和利用与它的量一样的稀少，人们对铟的重视是与世界工业发展同步的。随着工业的快速发展，铟的应用除传统的半导体、无线电、焊料、粘合剂和密封合金、机电合金等领域外，其用途正在快速发展。目前，铟在新半导体合金、太阳能电池、光纤通讯、原子能、航天技术、计算机、电视机以及防腐等方面都得到广泛的应用，并且，新技术、新用途还在不断地被开发和研制出来。

随着铟的用途的快速拓展，全世界铟的产量也在直线上升，1924年全世界产铟仅1kg，到了1980年，铟产量达到了45.5t，1990年达133t，1995年为197t，1998年为215t，1999年为235t，2000年超过了300t。中国既是世界铟资源大国，也是世界产铟大国，从1954年开始从多金属矿石中回收铟，至1990年产量达11t，1997年为35t，1998年为48t，1999年为60t，2000年有6家冶炼厂生产铟，全年铟产量达到了115t。国内铟的消费量不足2t，深加工能力非常薄弱。随着产量的增加和急功近利的影响，中国成了铟出口大国，1998年出口23.737 t，1999年出口41.92 t，2000年出口50 t，致使国际铟金属价格从90年代初的近40万美元/ t，至2000年初锐降至60万元人民币/ t，最近两年铟价格的下降仍在继续。这种贵重战略性金属的廉价出口引发了工业发达国家对铟的大量囤积。

由于铟的特殊物理性能，其应用范围正在快速扩大，特别是近10年来，许多新技术、新领域的发展对铟的需求量在不断增加。归纳起来，目前铟主要应用于以下方面：

(1) 低熔点铟合金材料领域　铟低熔点合金具有良好的机械性能，防腐蚀，高导，常用作低电阻接点材料、低压冷焊剂等方面。铟的二元或三元低熔点合金具有较高的高温抗拉强度和抗疲劳强度，铟合金焊料比铅-锡及金-锡焊料更高级。由于铟材料在低温下具有良好的延展性，用于登月舱，着陆时的可靠性大大加强，不脆化、不开裂。目前铟合金的类型也在不断增加。

(2) 半导体领域　铟在半导体领域的应用最早最广，可作为半导体锗及晶体管、电子管的掺合剂、接触剂和焊料。铟常用来生产锑化铟、磷化铟、砷化铟等半导体材料，研究和应用最早的是锑化铟，目前最有前景的是磷化铟，在通讯激光光源、太阳能电池等方面展现了可喜的前景。锑化铟和砷化铟主要用于红外探测、光磁器件及太阳能转换器等方面。

(3) 硒铟铜多晶薄膜太阳能电池　该项技术是在20世纪80年代开发成功的，具有热转换率高，成本低廉，性能优越和生产工艺简单的特点。

(4) 原子能领域　铟能够敏感地感测中子辐射，因此原子能工业中用于监控材料，其用量之大，与电子工业相当。

(5) 防腐蚀领域　铟具有很好的防腐蚀性能是由日本三井金属矿业公司在研究减少防腐剂中水银的用量时发现的。现在日本所有的电池生产厂家利用铟彻底解决了腐蚀问题。电池中使用的锌粉腐蚀产生氢气，降低电池性能和寿命。原来用于防腐的水银产生无法处理的环境污染。1984年日本开始研究用铟替代水银，1992年实现了电池无水银化，为铟开辟了新的用途。据刘世友（2001）资料，在此新用途中，铟的添加量为100×10^{-6}，日

本在此项应用中，1992 年消费铟 2 t，1993 年和 1994 年各消费铟 3 t，此后逐年上升。

(6) 光纤通讯市场的应用　磷化铟现已用于光纤通讯领域，主要用作生产半导体铟-镓-砷化物-磷化物的衬底，以提高光纤性能和稳定性。

(7) 电视显像管电子枪　在显像管电子枪生产中，以铟代替钪，一方面降低成本，同时有利于大功率输出，延长寿命。

(8) 铟锡氧化物（ITO）方面的应用　ITO 可见光透过率 > 95%，紫外线吸收率 > 70%，对微波衰减率 > 85%，导电和加工性能良好，耐磨，耐化学腐蚀，因此其用途极为广泛。

ITO 是目前铟消费的最大市场。日本是全世界铟的最大消费国，占全世界铟消费量的 70%以上，1995 年的数字表明，当年日本共消费铟 92t，其中 52t 用于 ITO。ITO 主要用于薄膜晶体管（TFT)、液晶显示器（LCD）及等离子显示器的生产，传统 CRT 显示器的阴极射线管也需要数量可观的铟，ITO 在这方面的应用目前还没有可替代品。

铟在其他方面还有很多用途。例如，由于铟具有强抗腐蚀性及对光的强反射能力，用于制作船舰的反射镜，既可保持长久光亮，又能抵抗海水侵蚀；利用铟的低熔点特性制成特殊合金，用于消防系统的断路保护装置及自动控制装置。另外，铟用作耐磨轴承、牙科合金、钢铁和有色金属的防腐装饰材料及传统首饰等。ITO 还用于建筑玻璃、车辆玻璃等的去雾剂和除霜剂等。

2000 年以前，全世界铟的需求量以每年 4%～5%的速度增长，2000 年至 2001 年，增长速度已达 10%～15%。据估计，未来几年，随着个人计算机的进一步普及，尤其是不远的将来大屏幕液晶及等离子电视进入千家万户，铟的需求量将飞速增长。因此，做好铟资源的勘查和研究、加强铟应用技术的研究及铟的储备是保证在不远的将来有备无患的关键。

三、铟资源的研究现状综述

世界各国学者对铟元素的研究已进行了半个多世纪，在两个领域作出了重大贡献，其一为铟的地球化学性质、铟在地球各类岩石和矿物及陨石中的含量、铟的富集成矿，全世界已有一大批（富）铟矿床被发现；其二为铟元素的应用，目前铟大量用于无线电、航天技术、高性能合金材料研制等新用途中，铟的需求量也在不断增加，这又反过来促进了铟资源的研究。所以从 20 世纪 50 年代开始至今，一些发达国家对铟成矿学的研究从未停止，已取得了巨大进展，并且有越来越重视的趋势。

对铟元素的大量研究开始于 20 世纪 50 年代。这一时期的研究者主要是西方学者，研究重点为铟元素的地球化学性质（Shaw，1952，1957；Fleischer et al.，1955），$In-In_3S_2$ 的热动力学的研究（Thompson et al.，1954)、侵入岩岩石及矿物中铟的研究（Wager et al.，1958)、硫化物中包括铟在内的微量元素的研究（Fleischer，1955）等，可以说是这一时期的代表。这些研究大致厘定了铟在各类岩石中的分布，为后来对铟的研究奠定了基础。

20 世纪 60～70 年代，苏联学者将铟的研究推向高潮，他们详细研究了前苏联境内铟在不同岩石和不同矿床中的分布，发现了一批富铟矿床，而且在铟的地球化学方面提出“地球化学星”的概念（Иванов，1963）并作了一些铟的富集与 *E*h 值及温度关系的实验(Иванов，1966)；发现矿石中含锡越高，硫化物中铟含量越高，铟的富集与高温成矿条件有关；对不同时代岩石和矿床中铟的研究发现，从老到新，铟含量有所升高；出版了《分

散元素矿床》一书（Ivanov et al.，1977）；不少学者将铟与其它分散元素及成矿主元素如Zn、Fe等结合来探索矿床成因及综合利用，认为硫化物矿床中的In对矿床成因有指示意义并具有工业综合利用价值（Beus et al.，1960；Ganeev et al，1961；Иванов，1966；I-vanov，1968；Shtereberg et al.，1967）。这一时期其他西方国家的学者也作了不少研究工作，如Boorman等（1967）对Mount Pleasant锡矿中铟的研究、Caley等（1967）对墨西哥西部锡矿中铟的研究等，Chakrabarti（1967）的研究就将硫化物矿床中的微量元素与成矿联系起来，而另一些西方学者更进一步研究了铟在陨石、不同岩石中的含量。

80～90年代，苏联学者继续加强对铟的研究，随之一些富铟矿床相继又被发现（戈涅弗楚克，1991）。Greta（1980）对保加利亚7个煤矿中铟的研究有独到之处，研究发现，煤中含铟很高，部分煤样含铟（20～167）$\times 10^{-6}$，个别样品含铟大于1000×10^{-6}，区内多金属矿床含锡富铟。在瑞典、法国、加拿大、美国都先后发现了铟矿床或铟矿体的报道（Johan，1988；Marao et al.，1992；Kieft et al.，1990）。这一时期日本学者对铟富集成矿的研究取得了巨大进展，在苗木、鹿儿岛、丰羽、Toyoha、Nakakoshi等地都发现了铟矿体和矿床，使日本的铟资源跃居世界前列（村尾智等，1990；Murao Satoshi et al.，1991；Marao et al.，1992；太田英顺，1993；Tsushima et al.，1999），Nakakoshi矿床闪锌矿和含Cu-Fe-Zn-Sn-S的硫盐类矿物含铟1.8%～16.3%，矿石含铟0.02%，构成典型的铟矿床（Tsushima et al.，1999）。同时，国外学者对铟成矿作用的研究明显加强，相继进行了铟存在形式的研究（Johan，1988）、含铟矿物合成试验研究（Raudsepp et al.，1987）、玄武岩、硫化物和地幔中铟和锡关系的研究（Yi Wen et al.，1995）等。随着研究的深入，一些新的铟矿物也被发现，到1980年为止，全世界共发现铟矿物5种，近20年中又发现了3种，还有三种未定名的铟矿物，使铟矿物数量增至11种。

20世纪70年代，以前我国学者对铟的研究较少，仅见到为数不多的文献中有少量铟的资料，并被后来的研究证实铟含量的可靠性存在一些问题。80年代以来，国内对铟元素研究开始增多，但研究的主要对象为锡铜铅锌硫化物矿床，研究的方法主要是矿石中多种微量元素的综合研究，虽然每一位学者都要讨论铟元素的综合利用价值，但没有针对铟富集与成矿机理的专门研究，没有把铟作为一个矿种加以研究。在这期间，涂光炽等（1984）对我国三十多个层控铅锌矿床的研究，童潜明（1984）对湖南10多个铅锌矿床的研究，国外如Pankratiev等（1981）对乌兹别克斯坦共和国产于沉积岩和火山岩中的层状铅锌矿床中微量元素的研究，叶庆同（1982）对银山、凡口、东坡、桃林四个矿床闪锌矿成分的研究及Song Xuexin（1984）对广东凡口铅锌矿床微量元素的研究等，展示出了我国一些铅锌矿床中铟等微量元素的含量特点。涂光炽等（1993）在《中国矿床》上册“中国的铅锌矿床”一章中系统地总结和论述了包括我国几乎所有类型铅锌矿床中铟的含量特征，除同生沉积、后期改造型矿床外，矽卡岩型、岩浆热液型铅锌矿床闪锌矿中铟等微量元素在上述类型铅锌矿床中的分布特点。章振根等（1981）、李锡林等（1981）、黄明智等（1988）对广西大厂矿田分散元素进行了综合研究，指出大厂矿田的铟是有利用价值的分散元素之一。Zhang Qian（1987）在对国内外60多个铅锌矿床微量元素的研究和调研，发现除一些含锡的铅锌矿床外，不含锡的矿床含铟都很低，大部分改造成因及同生沉积成因的铅锌矿床，铟没有太大的工业利用价值，同时，将包括In在内的分散元素的某些特征直接与矿床成因联系起来，制作的图表示踪模式，对几乎所有的铅锌硫化物矿床，都可判

断其改造、同生沉积与中高温热液成因。刘英俊等（1984）对铟元素地球化学的研究，肯定了铟在热液作用的沉淀阶段大量进入四面体晶格配位的硫化物中，具有这种晶格配位的闪锌矿在硫化物矿床中量大面广，因而是富集铟的最佳矿物，这一成果从晶体结构方面阐明了铟大量进入闪锌矿的机理。但从绝大多数铅锌矿床中闪锌矿并不富铟的现象来看，铟进入闪锌矿是有条件的。

中国地质矿产信息研究院（1993）主编的《中国矿产》一书明确提出了铟矿床的概念。涂光炽院士明确提出了分散元素可以形成矿床的理论。随着未来我国对铟需求的增长，国家对铟资源的研究与利用已引起重视，铟富集成矿的一些问题已有了初步认识。

第二节　铟的地球化学性质

一、铟的地球化学参数

在元素周期率未被发现以前，铟一直作为锌的同族元素，其电价被确定为 +2 价。新的元素周期率确立之后，铟的电价改正为 +3 价，原子量为 114.818，位于第五周期第三副族，与铅属于同族元素。

金属铟为银白色，其电子构型为 $4d^{18}5s^{2}5p^{1}$，容易失去三个电子而成为三价阳离子。铟离子最外层具有 18 个电子，属于铜型离子，因而，地球化学家们把铟归类于亲铜或亲硫元素，其原子价有 +1 价和 +3 价，在自然界，铟的 +3 价才能形成稳定化合物。

铟有质量数为 ^{113}In 和 ^{115}In 两个同位素。在自然界，^{113}In 的相对丰度为 4.33%，^{115}In 的相对丰度为 95.67%，其中 ^{115}In 具有放射性，半衰期为 5×10^{14} 年，放射出 β 射线，衰变的终期稳定产物为 ^{115}Sn。但铟的同位素组成目前研究较少，能否像其他元素同位素组成一样在地质学中得到应用还是一个有待研究的问题。

铟的地球化学参数如表 8-1 所示，与有关元素离子半径的对比见表 8-2。自然界铟常以正 3 价稳定存在，在此价态下，其离子半径为 0.81，与硫化物矿床中通常出现的元素离

表 8-1　铟的地球化学参数

元素	原子序数	原子量	原子体积 cm^3/mol	密度 g/cm^3	熔点 ℃	沸点 ℃	离子构型	电负性	地壳丰度
In	49	114.82	15.7	7.30	156.61	2000±10	$5s^2 5p^1$	1.7	0.1
电价	离子半径 (10^{-10}m, 12 配位)	共价半径 (10^{-10}m)	离子半径 (10^{-10}m, 6 配位)	电离热 (eV)		还原电位 (V)		离子电位	
+1, +2 +3	1.626	1.44	1.32 (+1) 0.81 (+3)	5.785		$In^{3+}\rightarrow In^{1+}$ 0.338		3.70 (+3) 0.76 (+1)	4.35 (+3)

（据刘英俊等，1984）

子相比，阴离子半径与六配位时的 Sn^{4+}（0.71）、Zn^{2+}（0.74）、Fe^{2+}（0.72）、Cu^{2+}（0.72）、Sb^{2+}（0.76）较为接近，而与 Pb^{2+}（1.24）差别较大。根据刘英俊等（1984）的研究，铟与锡和锌的关系最密切，而它在硫化物矿物中最易于进入四面体配位晶格的硫化物矿物中，具有这种晶体结构的最常见矿物为闪锌矿、黄锡矿和黝铜矿等。近年来的研究显示，在自然界，铟进入由这些离子组成的矿物（硫化物）的顺序大致为：

闪锌矿→锡石→黄铜矿→黄铁矿→辉锑矿→方铅矿

表 8-2　铟与相关元素的离子半径对比表

离子类型	In^{3+}	Sn^{4+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Sb^{3+}	Cd^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{2+}
离子半径/ 10^{-10}m	0.81	0.71	0.74	1.24	0.72	0.72	0.64	0.76	0.97	0.62	0.93
配位数	6	6	6	8	6	6	6	6	6	6	6

刘英俊等（1984）认为，在造岩矿物中，铟与 Fe^{3+} 关系密切。根据我们对一些造岩矿物（包括钾长石、斜长石、角闪石、辉石、黑云母和白云母）中铟含量的分析结果，铟含量由高到低的顺序为：

角闪石（4×10^{-6}～8×10^{-6}）→辉石（2×10^{-6}～5×10^{-6}）→黑云母（1×10^{-6}～2×10^{-6}）→长石—白云母（$<1\times10^{-6}$）

不含 Fe^{3+} 的矿物含铟性明显低于含 Fe^{3+} 矿物，这一结果与刘英俊等的结论基本一致。而 In^{3+} 离子半径与 Fe^{3+} 离子半径相差较大。因此看来，离子半径不是铟进入某矿物的决定性因素。

二、铟在自然界的分布

表 8-3 为铟在部分陨石及月球岩石中的含量。到目前为止，宇宙的铟含量都为推测值，并且不同学者给出的值相差悬殊，如Suess和Urey（1956）给出的值为0.11×10^{-6}，Urey（1967）的值为0.80×10^{-6}。陨石的铟含量是实测值，由于陨石类型和分析方法的不同，含量变化较大。事实上，浩瀚的宇宙，铟含量不可能用一个简单的数字来准确地表述。月球岩石的铟含量从检测不出到0.7×10^{-6}都有（欧阳自远，1988），但其数据数量不足，还无法代表整个月球的铟含量。

表 8-3　宇宙、陨石及月球岩石中铟的含量

宇宙(Urey,1966)	陨石(Cameron,1973)	C1（Taylor,1982）	陨硫铁	月海玄武岩	月球斜长岩
0.11×10^{-6}	0.189×10^{-6}	0.12×10^{-6}	0.5×10^{-6}	0.6×10^{-9}	$(0.18～3.6)\times10^{-9}$

实际上，无论是宇宙、陨石，还是月球，研究铟含量的目的只是建立一个对比的标准，其变化对探讨铟的富集与成矿并不重要。

铟在地球中的分布也有各种不同的说法。克拉克和华盛顿 1924 年给出的数据为 $n\times10^{-11}$，费尔斯曼（1933～1939）、戈尔德施密特（1937）、维尔纳茨基（1949）、泰勒（1964）、黎彤（1990）给出的数据均为 0.1×10^{-6}，而 Taylor（1980，1982）在确定初始地幔、现今地壳等地球圈层时，未给出地球岩石圈的铟丰度。多数学者给出的地壳铟含量为 0.1×10^{-6}。因此，刘英俊等（1984）也将铟的地壳丰度确定为 0.1×10^{-6}。这也是目前大家比较公认的地球铟丰度。

地球不同岩石中铟的含量研究得较多，表 8-4 为主要火成岩和沉积岩中铟的丰度。虽然这些数据代表全球相应岩石中铟的平均含量，但具体到某一地区或某一种岩石，差别非常大。因此，这些数据也只能作为一个对比指标。

表 8-4　地球主要岩石铟丰度（10^{-6}）

超基性岩		基性岩		中性岩		花岗岩
				正长岩	闪长岩	
T. & W.	V.	T. & W.	V.	T. & W.	V.	V.
0.01	0.013	0.22	0.22	0.0n	-	0.26

板岩（T. & W.）	砂岩（T. & W.）	板岩 + 粘土（V.）	碳酸岩（T. & W.）	粘土岩（T. & W.）
0.1	0.0n	0.05	0.0n	0.08

三、地质作用过程中铟的某些地球化学特点

就目前来说，除铟在岩浆岩中的含量及分布研究较多外，铟在沉积作用和变质作用过程中的地球化学特点研究得较少。很多情况下，分析项目中缺少铟元素。因此，讨论铟在沉积岩及变质岩中的地球化学特点是较困难的。下面，我们只对其中几个问题进行简单的讨论。

(一) 铟在岩浆岩中的分布特点

岩浆岩中的铟，被认为总的特点是从基性-超基性岩类→中性岩类→酸性岩类，铟含量有增高的趋势（刘英俊等，1984)。我们的分析结果却出现不少相反的情况。

据 Ivanov（1969）的研究，岩浆岩中的铟与（Fe^{3+} + Fe^{2+}）的含量呈正相关（图 8-1)，后来的研究者也都默认这一研究结果。在基性-超基性岩石中，存在大量辉石、橄榄石等

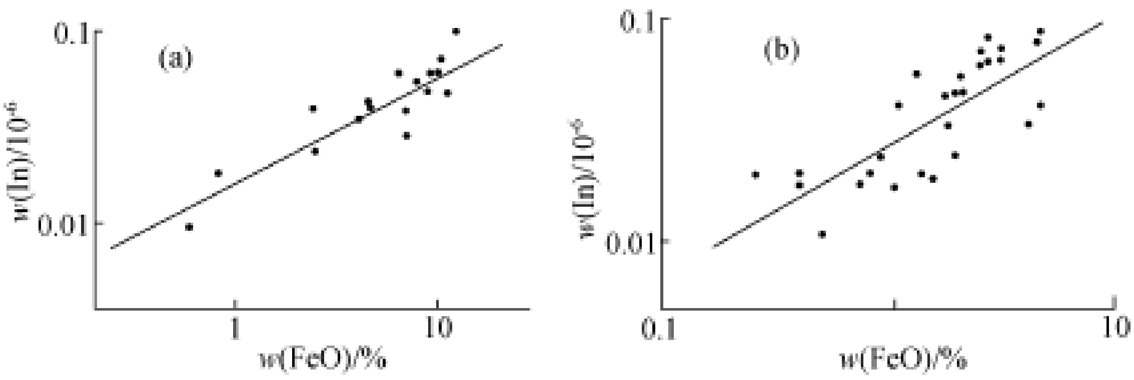


图 8-1　基性-超基性岩（a）和花岗岩（b）中 In 与 FeO 的关系

(引自刘英俊等，1984)

含铁矿物，而酸性岩中的含铁矿物主要为黑云母，有时有少量角闪石类矿物。基性-超基性岩与酸性岩相比，前者是富铁岩石，含铁矿物的量远远大于后者。因此，从单纯的含铁量来对比不同类型岩浆岩中铟的含量，应该出现从基性-超基性→酸性岩，铁含量降低，铟含量也应该降低，这与岩石从基性到酸性铟含量升高的结论是矛盾的。

根据我们的分析结果，花岗岩及闪长岩中的黑云母和角闪石铟含量明显高于长石类矿物，这说明铟与铁有关是正确的。分析发现，对同一类型岩浆岩来说，铟含量的高低与铁含量有关，而对于不同类型的岩浆岩，这一结论不完全正确。我们认为，从基性 - 超基性到酸性岩铟含量升高的结论还有待大量数据来验证。

(二) 岩石中铟含量随时间的变化

不同地质时代岩石中铟的变化资料还相当少。我们对华北克拉通北缘太古代花岗岩(TTG)、辽宁早元古代花岗混合岩、内蒙古中元古代花岗片麻岩、江西加里东期花岗岩和

广东燕山期花岗岩的分析结果（表 8-5）显示出，同类岩石，随着时代变新，铟含量有增高的趋势。这些岩石都是采自无矿岩体，没有受到矿化的影响。从酸性岩类的情况来看，这种趋势是存在的，其他岩石是否存在这种变化趋势，还需进一步验证。

表 8-5　不同时代岩石的铟含量

产　地	岩石名称	时　代	样品数	In 含量/ 10^{-9}	
				范 围	平 均
辽宁	TTG 花岗岩	太古宙	3	10～30	16
辽宁	混合花岗岩	早元古代	5	20～60	38
内蒙古	花网片麻岩	中元古代	4	20～100	61
江西	花岗岩	加里东期	4	90～250	155
广东	花岗岩	燕山期	8	80～310	190

第三节　铟的矿物学研究

一、已发现的铟独立矿物种类

到目前为止，全世界共发现铟的独立矿物 8 种，它们是：

自然铟（Indium）　(In)
硫铟铁矿（Indite）　($FeIn_2S_4$)
硫铜铟矿（Roquesite）　($CuInS_2$)
硫铜铟锌矿（Sakuraiite）　[$(Cu, Fe)_2Zn(In, Sn)S_4$]
大庙矿（Damiaoite）　($PtIn_2$)
伊逊矿（Yixunnite）　(Pt_3In)
硫铟银矿（Laforetite）　($AgInS$)
羟铟石（Dzhalindite）　[$In(OH)_3$]

另外，Rovalenker 等（1993）发现了 3 种未定名的 In 矿物，它们是 $ZnCdIn_2S_7$、$ZnCdIn_2S_5$ 和 $CdInS_4$。日本 Nakakoshi 多金属矿床中的 Cu - Zn - Fe - In - Sn - S 系列矿物 In 含最高可达 16.3%，闪锌矿含 In 达 1.8%，可能也有某种铟矿物存在。上述矿物中，大庙矿和伊逊矿 2 种铟矿物发现于我国河北大庙铂族元素矿床中，羟铟石发现于锡石硫化物矿床氧化带中，其余矿物发现于富 In 的多金属矿床中。

正如刘英俊等（1984）所描述的那样，这些矿物在自然界的分布及数量是非常稀少的，铟的基本量还是以杂质成分存在于其他元素组成的矿物中。由此不难看出，In 在矿床中并非以独立矿物为主要存在形式。李锡林等（1994）对大厂矿田进行的大量矿物学研究表明，大厂矿田的许多矿床虽然含相当高的 In，但未发现 In 的独立矿物，90% 以上的 In 都在闪锌矿和少数几种含锡的硫盐矿物（黄锡矿等）中，这些矿物中的 In 都达不到参加矿物命名的标准。

二、主要铟矿物的产状、光学性质

(1) 自然铟（indium）：发现于外贝加尔东部的云英岩化及钠长石化花岗岩中，与自然铅共生，属于单元素矿物，四方晶系，呈粒状、集合体块状，灰色、黄灰色，不透明，金属光泽，反射率仅次于自然银，达 90，硬度 1.5～2，显微硬度为 130～159km/ mm^2，平均

142km/mm^2，密度 7.2～7.42g/cm^3。

(2) 硫铟铁矿：又名铟石，英文名为 Indite，化学成分为 Fe 8.84%，In 59.30%，S 31.85%，构成分子式为 $FeIn_2S_4$ 的含铟矿物。属于等轴晶系，空间群为 $O_h^7 = Fd3m$，$a_0 = 1.062nm$，$Z = 8$。属反尖晶石型结构。硫铟铁矿发现于胶状含铟锡石和石英组成的矿石中，常见于肾状锡石集合体同心环带间的石英中。常呈粒状，粒度不超过 0.1～0.2mm，个别达 0.5mm。颜色为铁黑色，金属光泽，不透明，莫氏硬度为 5，显微硬度为 309km/mm^2，密度为 4.6g/cm^3。反射光下呈无色，均质，反射率为 28.1 (412nm)、28.4 (440nm)、29.3 (477nm)、29.0 (545nm)、28.0 (558nm)、26.9 (658nm)。溶于浓硝酸。表生条件下易于氧化而成为 $In(OH)_3$ 和褐铁矿，通常铟石颗粒表面都不同程度地被羟铟石所代替。

(3) 硫铜铟矿：英文名为 Roquesite，化学成分含 In 47.4%，Cu 26.2%，S_2 6.4%，分子式为 $CuInS_2$。发现于铜锡矿石中，与黄铜矿、斑铜矿等铜硫化物共生。

该矿物属四方晶系，空间群为 $I42d$，$a_0 = 0.551nm$，$c_0 = 1.105nm$，$Z = 4$。矿物呈片状不规则包体，粒度一般为 0.3mm×0.2mm，最大达 1mm。反射光下呈灰色，由于铜矿物影响而稍带天蓝色调，很弱的非均质性，双反射弱，突起较斑铜矿高，反射率 R = 22.4 (黄)。显微硬度为 241km/mm^2，小于黝铜矿而大于黄铜矿。

(4) 硫铜铟锌矿：英文名为 Sakuraiite，化学分子式为 $(Cu, Fe)_2Zn(In, Sn)S_4$。1960 年发现于日本锡石硫化物矿床石英方解石脉中，与黝锡矿、闪锌矿、黄铜矿、锡石、毒砂等共生。该矿物属四方晶系，空间群为 $I42m$，$a_0 = 0.5455nm$，$c_0 = 1.09nm$，$Z = 2$。粉晶谱线为 3.15 (100nm)，1.927 (40nm)，1.650 (20nm)。呈块状，带浅绿钢灰色，条痕为带橄榄绿色调的铅灰色，金属光泽，无解理，莫氏硬度 4，密度 4.45g/cm^3。

(5) 大庙矿：英文名为 Damiaoite，平均化学成分为：Pt 45.6%，In 53.5%，化学式为 $PtIn_2$。该矿物由我国学者於祖相 (1997a) 发现于中国河北大庙石榴石角闪石辉石岩中含钴铜的铂矿脉中，与碲铂矿、砷铂矿、硫铂矿、钴马兰矿及首马矿等共生，呈小圆球状产出，直径 1.0～2.0mm，与伊逊矿紧密连生。

大庙矿不透明，金属光泽，颜色为钢灰色，条痕黑色，莫氏硬度为 5.3，显微硬度为 485kg/mm^2。不溶于盐酸、硝酸、氢氟酸及磷酸，无解理，无磁性，计算密度为 10.95g/cm^3。反射光下呈亮白带黄色调，无内反射，均质性。反射率为 49.3% (蓝)、62.5% (黄)、86.9 (红)、74.5% (橙)。为等轴晶系矿物，空间群为 $Fm3m$，$a = 0.6364nm$，$V = 0.25775nm^3$，$Z = 4$。

(6) 伊逊矿：英文名为 Yixunite，平均化学成分为：Pt 82.8%，In 16.4%，化学式为 Pt_3In。

伊逊矿的产状特征与大庙矿相同，其中文名因流经河北省北部境内滦河的主要支流——伊逊河而得名。该矿物为不透明矿物，具有金属光泽，颜色呈钢灰色，条痕为黑色，莫氏硬度为 5.8，显微硬度为 634kg/mm^2，无解理，无断口，计算密度为 18.21g/cm^3，有弱的延展性，无磁性。不溶于硝酸、盐酸、氢氟酸及磷酸 (於祖相，1997b)。

该矿物在反射光下呈亮白色带黄色调，无内反射，均质，无非均质性及反射多色性，反射率为 56.1% (蓝)、63.3% (黄)、68.4% (橙)、76.6% (红)。伊逊矿为等轴晶系矿物，空间群为 $Pm3m$，$a = 0.3988nm$，$V = 0.06343nm^3$，$Z = 1$。

(7) 硫铟银矿：Nicolas 等 1999 年报道，该矿物产于法国 Montgros 铅锌矿床多金属矿石中，英文名为 Laforetite，化学式为 $AgInS$。矿物颗粒细小，直径小于 30μm，呈不规则粒状，包裹于与闪锌矿、重晶石、碳酸矿物和石英共生的方铅矿中。单偏光下呈现灰褐色，具有红色内反射。在正交尼科尔棱镜下油浸时，呈砖红色到蓝灰紫色调，具强非均质性和聚片双晶。电子探针分析结果平均为：Ag 37.68%，Cu 0.04%，In 40.22%，Fe 0.02%，S 22.42%，Se 0.01%。根据人工合成产物确定晶体结构为：$a_0 = 5.880 \times 10^{-10}$m，$c_0 = 11.21 \times 10^{-10}$m，$V = 387.57 \times 10^{-30}\text{m}^3$，空间群为 $I42d$，$Z = 4$。属于黄铜矿型矿物。

(8) 羟铟石：英文名为 Dzhalindite 或 Jalindite，又名水铟石，化学成分为 $In(OH)_3$，理论值含 In 为 69.2%，电子探针测定含 In 为 60%，略低于理论值。该矿物最早由前苏联学者发现（Тенкин и Муравьева，1963），1970 年发现于我国某锡石多金属矿床氧化带氧化铁矿石中，与赤铁矿和水赤铁矿紧密共生（矿床研究组等，1972），为氧化带次生含羟基矿物。该矿物属等轴晶系，空间群为 $Im3$，$a_0 = 0.795$nm，$Z = 8$，属 $Sc(OH)_3$ 型结构，铟被 6 个（OH）围绕，形成一个八面体，彼此以角顶相连，形成与 ReO_3 结构相似的架状结构。矿物外形呈粒状或碎片状，粒径常为 0.01～0.001mm，白色微黄，透明至半透明，均质，油浸法测得折射率 1.720～1.725，莫氏硬度 4.5～5，密度为 4.34g/cm^3。显微镜下呈均质，光片中反射色暗灰，反射率 8.2%（589nm）。

三、铟矿物的几个问题

(1) 伊逊矿最初由於祖相等（1974）发现，曾叫做铟铂矿，矿物光学性质、共生组合与於祖相（1997b）定名的伊逊矿相同，只是化学成分不同，Pt 含量为 66.0%，In 含量为 33.5%，化学式为 $Pt_{1.00}In_{0.86}$，理论式为 PtIn，为等轴晶系，空间群为 $Fm3m$，$a_0 = 3.948 \pm 0.005$。反射色亮白微黄，反射率为 75.8%（红）、78.5%（橙）、63.9%（绿）、67.0%(蓝)。该矿物被收录于王璞等（1981）的《系统矿物学》中。彭志忠等（1978）对该矿物的粉晶资料提出了质疑，铂的原子半径为 1.38×10^{-10}m，单质为立方面心格子，$a_0 = 3.92 \times 10^{-10}$m，铟的原子半径为 1.62×10^{-10}m，单质呈四方体心格子，$a_0 = 3.253$，$c_0 = 4.945$，如为四方面心格子则 $a_0 = 4.600 \times 10^{-10}$m，$c_0 = 4.945 \times 10^{-10}$m。如果 PtIn 合金伊逊矿为立方面心格子，则 a_0 应为 4.23，而伊逊矿 $a_0 = 3.94 \times 10^{-10}$m，所以不可能是 PtIn 合金矿物。於祖相（1978）报道，伊逊矿的成分是变化的，In 含量为 8.56%～46.74%，Pt 含量为 52.08%～91.52%，a_0 为 $3.948 \sim 3.995 \times 10^{-10}$m。直到 1996 年伊逊矿被国际新矿物命名委员会定名，最终确定其化学成分为 Pt_3In，$a_0 = 0.3988$nm（於祖相，1997b）。

(2) 大庙矿和伊逊矿产于大庙超基性岩型铂族元素矿床中，但该矿床总的含铟水平很低，我们对 2 个矿石样品分析，铟含量都低于 8×10^{-6}，整个矿床与富铟矿床的含铟性相差甚远。其他含硫的铟矿物都发现于多金属矿床中，即使羟铟石也是富铟矿床氧化带的产物。因此，从比例来看，独立铟矿物还是以含铟矿床中产出者居多。

(3) 到目前为止，铟矿物共发现 8 个，是分散元素中发现独立矿物最少的元素之一。这一方面可能是其本身独立矿物少造成的，另一方面可能是对铟没有进行过细的研究所造成。对比已发现的铟矿物的主要鉴别特征可以看出，除含 Pt 的铟矿物和自然铟为反射率 >50%的亮白色外，含硫的铟矿物反射率都介于 20%～40%之间，颜色处于无色—灰色之间，加之颗粒非常细小，极易与相似矿物混淆，不进行细致的鉴定是很难发现的。

(4) 据卜国基（2000）资料，在大厂长坡矿矿床选矿产品（锡精矿）及砂坪砂锡矿物质成分研究中找到过自然捆，但数量极少。这是我国首例在富铟矿床中见到原生铟矿物，但目前还没见到正式研究报告。因此看来，我国的富铟矿床中可能也存在铟的独立矿物，只是需要进行艰苦细致的研究才行。

铟的矿物学内容还包括其他载铟矿物的研究，将在本章相关部分讨论。

第四节　铟的富集成矿规律

In 是地球上最稀少的元素之一，其地壳丰度仅为 0.1×10^{-6}。通常认为，In 以分散状态存在于其他元素组成的矿物中，很难形成具工业意义的矿床。我国对铅锌硫化物矿石中 In 的工业利用标准厘定为 5×10^{-6}～10×10^{-6}，其下限与金矿床工业开采品位一致，也说明 In 元素的稀有性。近年来的研究表明，In 的富集有一定的规律可循，虽然目前尚未发现只有 In 本身可以利用而无其他可利用元素的真正意义上的独立 In 矿床，但是，它却大量富集于特定类型的矿床和特定类型的矿物中，可以构成大型乃至超大型共（伴）生 In 矿床，这一特点可以称作铟富集成矿的矿床类型和矿物类型专属性。铟的富集还有一些规律性，如①在我国，富铟矿床主要分布于扬子地块南缘及西南缘；②在不同类型矿床中，铟的富集与锡关系密切，而在同一矿床中，铟与锌关系密切等；③富铟矿床主要为高温形成的矿床，等等。

一、铟富集的矿床类型专属性

(一) 我国不同类型矿床中铟的含量特征

根据我们对国内数十个铅锌矿床（包括沉积改造型及热水沉积层状矿床、产于火山中的矿床、与岩浆作用有关的矿床如矽卡岩型、岩浆热液型矿床）的调查和研究，绝大多数矿床矿石平均铟含量 1×10^{-6}～20×10^{-6}（表 8-6)。不难看出，不同类型的铅锌矿床中 In 的富集程度并不高。一个拥有 1 亿吨矿石量的铅锌矿床，平均铟含量按 10×10^{-6}计，其金属量仅 1000 吨，而铅锌金属量（Pb + Zn 品位按 5% 计）肯定达到超大型规模（Pb + Zn 储量大于 500 万吨)。

我国不同类型的铜矿床也不富集 In。从表 8-6 中德兴、城门山、武山、金满、羊拉、拉么等铜矿床矿石的资料来看，不同类型铜矿床的含 In 性与铅锌矿床类似，矿石平均铟含量为 4×10^{-6}～9×10^{-6}。

刘英俊等（1984）认为，赤铁矿石中，铟的平均品位可达 0.1%，这样的铁矿床可作为 In 矿床单独开采。实际上，这种富铟的铁矿床是很少见的，通常仅见于某些富铟的锡石硫化物矿床氧化带（全国矿产储量委员会，1987)，但很少能形成大的铟矿床，如广东金子窝锡多金属矿床氧化带的氧化铁矿石铟含量可达 0.3%，但量很少，并不能构成大规模的工业矿床。而贫铟的硫化物矿床氧化带，铟的含量很低，如广东大降坪硫化物矿床上部氧化带型铁矿床中铟的平均含量仅为 4×10^{-6}。

海南石录铁矿床、甘肃镜铁山式铁铜矿床和鞍山式铁矿床矿石铟含量都低于 3×10^{-6} (表 8-6)，说明铁矿床不是 In 元素的富集场所。

表 8-6　中国不同类型矿床矿石及闪锌矿铟含量

矿床类型	矿床	温度 ℃	矿石 样品数	矿石 In 10⁻⁶	矿石 Zn 10⁻⁶	矿石 Sn 10⁻⁶	闪锌矿 样品数	闪锌矿 Zn %	闪锌矿 Fe %	闪锌矿 In 10⁻⁶
铁锰矿床	镜铁山		7	3	75	3				
	石碌		7	2	44	5				
	鞍山		5	1	28	3				
	大降坪氧化矿		13	4	358	6				
	桃江		5	2	46	2				
	遵义		6	2	22	1				
铜矿床	德兴	280	7	4	22100	11				
	金满	210	6	5	6300	15				
	羊拉	220	12	5	15000	25				
	白银	270	9	7	9500	31	4	54.65	11.37	13
	拉么	315	6	9	120000	58	11	53.19	12.36	77
	城门山	310	6	6		60				
	金鸡岭	290	5	7		55				
沉积岩中的铅锌矿(热水沉积、沉积改造型等)	东升庙		9	3	6900	3	4	55.06	9.28	8
	炭窑口		10	4	13000	5	3	55.12	8.99	7
	高板河		7	1	90000	1	5	53.69	6.42	2
	坨沟	255	5	2	190000	6	4	57.44	3.79	18
	荒沟山	264	6	2	23000	5	2	57.01	4.22	14
	柴河	240	5	2	155000	8	3	63.71	0.87	4
	大降坪硫化矿	305	14	6	15000	16	5	59.31	1.22	5
	大梁子	200	7	1	53000	7	4	54.58	2.52	2
	凡口	220	16	4	30000	14	9	61.5	3.12	10
	银洞子	240	11	4		13	2	59.56	1.77	7
	邓家山	235	9	5	125000	8	5	58.67	3.95	10
	毕家山	234	10	4	230000	10	3	57.93	4.37	13
	渔塘	230	8	2	140000	7	4	62.4	1.25	4
	栖霞山	245	14	8	200000	22	5	60.47	2.1	54
	杉树林	190	9	1	150000	5	3	62.33	1.68	2
	矿山厂		8	1	170000	7	3	60.27	2.01	2
	金沙	210	6	2		4	2	60.14	1.12	3
	金顶	290	18	2	240000	3	7	62.37	0.94	2
火山岩中的铅锌矿	五部	240	8	5	70000	11	3	61.03	3.58	9
	小铁山	265	14	8	90000	19	4	62.23	2.11	38
	锡铁山	260	16	21	310000	145	6	55.37	11.8	142
	额仕陶勒盖		7	7			4			430
	毫石	230	6	4		20	4	64.68	1.5	9
与岩浆作用有关的铅锌矿床	桓仁	340	15	10	150000	63	5	57.85	10.4	35
	佛子冲	335	13	5	250000	27	6	59.22	7.6	15
	夏山	330	11	16	90000	39	7	58.35	8.3	80
	七宝山	340	9	24	96000	113	5	55.46	10.53	153
	水口山	330	8	13	175000	50	3	54.28	10.67	41
	黄沙坪	310	8	15	80000	77	6	53.99	12.45	50
	花牛山	315	5	6	55000	28	2	55.64	9.39	29
	小西林	300	4	8	170000	60				
	桃林	290	11	5	100000	17	8	64.6	1.58	28
	香夼	345	13	16	120000	75	6	58.83	9.6	37
	青城子	275	7	6	110000	46	4	60.1	3.22	13
	银山	280	8	19			5	62.94	3.8	137

续表

矿床类型	矿床	温度 ℃	矿石 样品数	In (10^{-6})	Zn (10^{-6})	Sn (10^{-6})	闪锌矿 样品数	Zn %	Fe %	In 10^{-6}
富锡硫化物矿床	铜坑-长坡	295	16	95	150000	960	12	59.42	6.15	1010
	大福楼	300	9	105	190000	1050	2	57.82	7.9	1300
	都龙	260	35	139	182000					
	高峰100号矿体			310	101000	17900				
	孟恩陶勒盖	250	38	118	200000	840	15	56.85	9.26	1080
	金子窝	300	8	92	170000	900	4	58.99	5.24	1390
	锯板坑	315	5	87	70000	910	2	57.01	8.56	722

注：大福楼矿床闪锌矿资料据黄明智等（1988）资料，高峰100号矿体据黄文振（1999）资料，都龙矿床据刘玉平（1999）资料；其余矿床资料来自本书及Zhang Qian（1987，1998）。In含量用原子吸收光谱和ICP-MS分析，分析者：吕佩芹、郭安贞、漆亮；Zn、Fe、Sn含量用化学方法分析，分析者：李逊蓉、杨启顺。

据湖南桃江、贵州遵义等处的大型锰矿床的分析资料（表8-6）显示，锰矿石铟含量均在0.1×10^{-6}～3×10^{-6}之间，有些样品甚至检测不出In。另外，很多矿床尤其是金矿床中的铟还缺乏系统深入的研究，现有的零星资料显示，金矿床不含具有工业意义的铟，含量一般为$n\times10^{-6}$。资料显示，赣南17处钨锡矿床铟含量均$<10\times10^{-6}$。

与以上不同的是，富锡硫化物矿床铟的富集程度相当高，矿石平均含铟在80×10^{-6}以上（表8-6）。从表8-6可以看出，有两类矿床可以构成共（伴）生铟矿床，一类为锡石硫化物矿床，如大厂矿田长坡-铜坑锡锌锑矿床的铟储量达4600吨以上，矿石平均含铟为95×10^{-6}，外围还有大福楼、宝坛等富铟矿床，矿田内的100号矿体，平均含铟达310×10^{-6}（黄文振，1999），黄明智等（1988）的研究也证实了这一点。云南都龙锡锌矿床仅曼家寨一个矿段达3500吨以上矿石平均含铟为139×10^{-6}。个旧锡矿铟储量达2500t。另外，像金子窝、锯板坑等都是富铟锡石硫化物矿床。值得关注的是，据陈学明等(1998)电子探针测定结果，云南白牛厂锡多金属矿床浅色锡石中In_2O_3含量最高达4.41%，平均2.75%，同时闪锌矿富铟，因此，该矿床也将是一个潜在的铟资源大矿。据我们对内蒙古东部的大井等锡多金属矿床少量样品初步研究，该地区的该类矿床也含有很高的铟。另一类为含锡的铅锌多金属矿床，锡除少量以锡石状态产出外，部分锡以黄锡矿形式存在，另一部分锡分散存在于方铅矿等矿物中。如内蒙古孟恩陶勒盖矿床，是一个产于花岗岩基中心部位断裂带中的含锡多金属矿床，铜铅锌金属量均为小型规模，银达大型规模，铟储量达400吨以上，矿石平均含铟大于118×10^{-6}。该矿床与其他铅锌矿床最明显的不同之处在于含有2000多吨可综合回收的锡。另外，如云南澜沧老厂、巧家，湖南香花岭、七宝山和青海锡铁山等矿床也都是含锡富铟铅锌矿床的例子，只不过这些矿床铟的品位比前面列举的矿床低2～4倍，铟的金属总量也仅数十吨到百吨左右。

（二）铟富集的矿床类型专属性

图8-2清楚地显示了不同类型矿床平均铟含量的变化。显然，最富铟的矿床是锡石硫化物矿床和富锡的铅锌矿床。在国内，大厂矿田的铜坑-长坡、大福楼、宝坛等矿床、云南都龙和个旧锡铅锌矿床、广东金子窝和锯板坑锡石硫化物矿床以及内蒙古的孟恩陶勒盖含锡银铅锌矿床等，都是富铟矿床的例子。国外，如日本、美国、俄罗斯、瑞典等国家的富铟矿床也都不同程度地富含锡（Murao et al.，1991；Kieft et al.，1990；Yi Wen et al.，

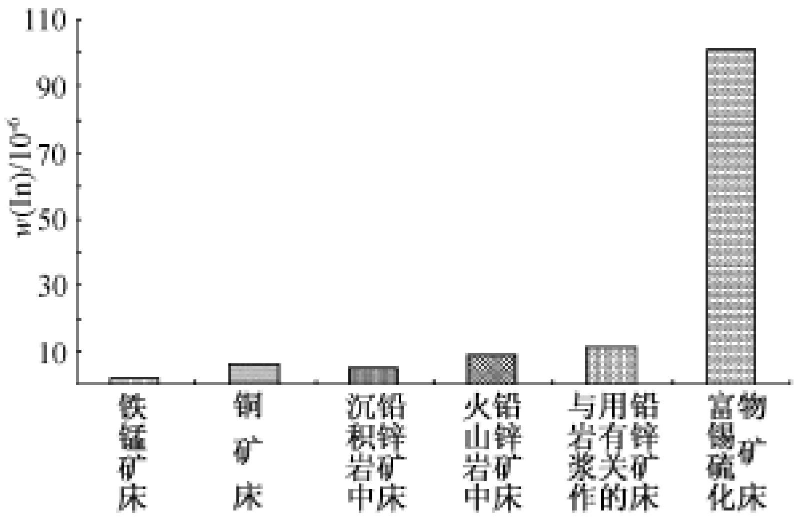


图 8-2　一些主要矿床类型平均 In 含量

1995)。这说明锡在 In 的富集中起着某种重要作用。

图 8-3 表示不同类型矿床中 In 与 Sn 的关系。可以看出，不同类型矿床中，In 与 Sn 具有同步增长的关系，即使贫 In 的铁、锰、铜、铅锌矿床中这种关系也是存在的。在岩浆热液型及矽卡岩型、火山岩型铅锌矿床中，如湖南七宝山、青海锡铁山等矿床，矿石 In 和 Sn 含量明显高于其他同类型铅锌矿床，类似的矿床还有湖南东坡矿田的矿床。

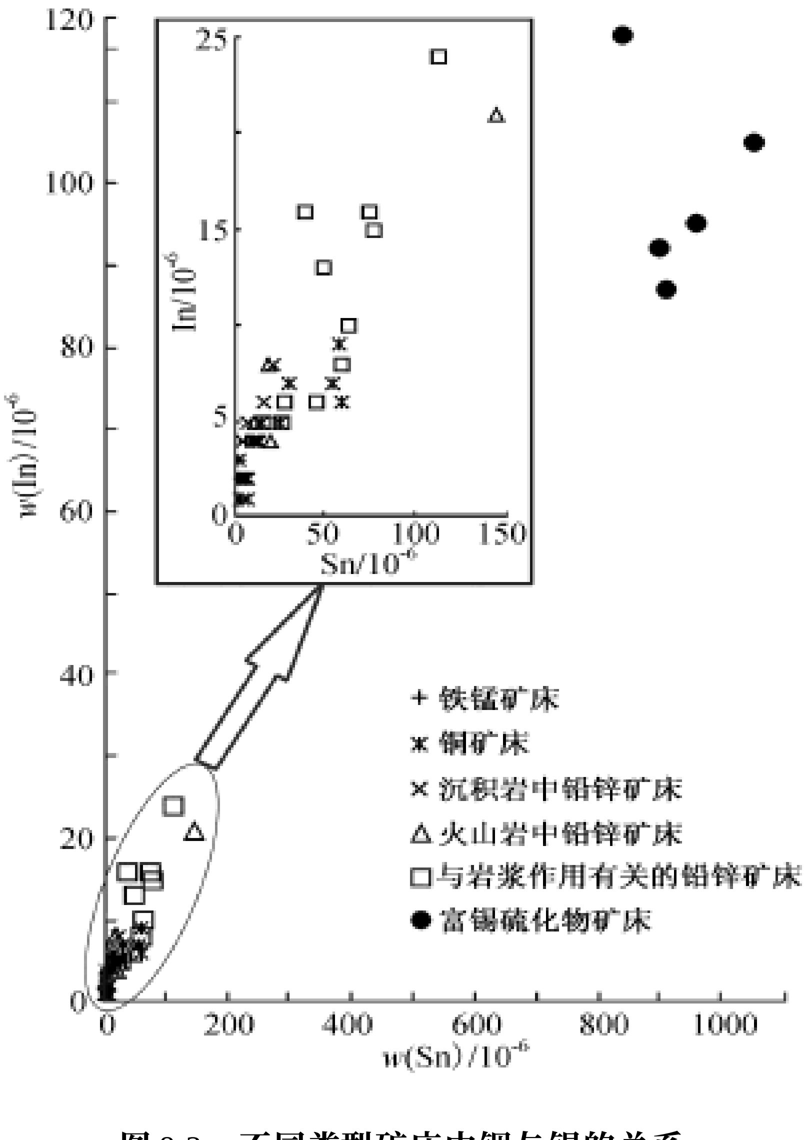


图 8-3　不同类型矿床中铟与锡的关系

同处于大厂矿田的矿床，含锡低的矿床铟含量也低，如拉么铜锌矿床锡不具工业意义，铟含量比长坡-铜坑低5～10倍，剪猪坡雌黄矿不富锡也不富铟。

以上证据说明，铟元素富集具有矿床类型的专属性。也就是说，铟主要富集在锡-锌(铅)硫化物这种特定类型的矿床中。

二、铟富集的矿物专属性

表8-6中列出了多金属硫化物矿床中闪锌矿的铟含量，为了方便对比，将几个典型矿床中主要矿物的铟含量汇总于表8-7。

表8-7 部分矿床不同矿物的含铟性

矿床类型	矿床名称	矿物	样品数	铟含量/ 10^{-6}	资料来源
富铟矿床	铜坑-长坡	锡石	18	6	黄明智等，1988
		闪锌矿	33	993	
		毒砂	15	7	
		黄铁矿	10	8	
		磁黄铁矿	4	30	
	大福楼	闪锌矿	2	1300	
		毒砂	2	0.4	
		磁黄铁矿	1	1	
	拉么	闪锌矿	11	77	本书
		黄铜矿	5	0.7	
		黄铁矿	5	0.2	
	金子窝	锡石	2	42	
		闪锌矿	4	1390	
		方铅矿	3	51	
	孟恩陶勒盖	闪锌矿	15	1080	
		方铅矿	6	4	
		黄铁矿	2	8	
铅锌矿床	香夼	闪锌矿	4	37	Zhang Qian，1987
		黄铁矿	3	3	
		方铅矿	2	5	
		黄铜矿	1	8	
	佛子冲	闪锌矿	6	15	
		方铅矿	4	4	
		黄铁矿	4	5	
	夏山	闪锌矿	3	80	
		方铅矿	4	7	
		黄铁矿	2	3	

由前面的讨论可知，锡在铟的富集中有着某种目前还不完全清楚的密切关系，但是，在绝大多数富铟矿床中，铟并不大量进入锡的最主要工业矿物——锡石中，如广东金子窝矿床锡石含铟 42×10^{-6}，铜坑-长坡矿床锡石含铟为 6×10^{-6}。我们最新的分析结果显示，个旧锡矿锡石含铟为 $(25\sim50)\times10^{-6}$（3个样品），锯板坑矿床锡石样品平均含铟 23×10^{-6}（2个样品），厚婆坳矿床锡石含铟 $(19\sim38)\times10^{-6}$（3个样品），这与杨世瑜(1990)对滇东南和我国其他一些锡矿床中锡石具有低的铟含量的结论一致。就目前所知，唯一的例外是白牛厂矿床的浅色锡石含 In_2O_3 高达2.75%（陈学明等，1998）。显然，绝大多数矿床中的锡并不是铟的主要载体矿物。

从矿物中铟的含量水平及所占铟总量的比例来说，闪锌矿是富铟矿床中铟富集的最主要对象。如大厂矿田的几个矿床，闪锌矿含铟比其他硫化物矿物高出 2～3 个数量级，金子窝、孟恩陶勒盖矿床都是如此。我们用 ICP - MS 检测出这些矿床中的闪锌矿含铟最高达 3800×10^{-6}。就目前研究比较详细的孟恩陶勒盖、金子窝、都龙等矿床来说，80%或者更高比例的 In 都在闪锌矿中。

贫铟的铅锌矿床如香奋、佛子冲等，闪锌矿含铟与方铅矿、黄铁矿等相差并不那么悬殊，最高达一个数量级，且闪锌矿的总体含铟水平与富铟矿床相比，差别达 2 个数量级。有些矿床闪锌矿含铟与其他矿物相差不大，如佛子冲、香奋等矿床。

从表 8-7 可以看出，单纯的铅锌矿床中，闪锌矿含铟很低，如与岩浆活动和火山活动有关的桃林、小铁山、五部等矿床，闪锌矿含铟低于 20×10^{-6}；与沉积或改造作用有关的金顶、柴河、高板河、渔塘、杉树林、凡口等矿床，闪锌矿含铟大多低于 10×10^{-6}。比较而言，与岩浆或火山活动有关的矿床中闪锌矿含 In 比沉积或改造成因矿床中的闪锌矿略高，这也印证了铟富集成矿需要较高温度的观点（刘英俊等，1984）。将表 8-7 中不同类型闪锌矿中的铟分别对应于 Zn 和 Fe 作图，发现铟与这两个主元素之间不存在消长关系。

在富铟矿床中，铟的富集具有一定的规律性，即大量的铟富集在闪锌矿中，其他矿物含铟低微，这种规律性可以称作铟富集的矿物专属性。由此也可以得出另一个结论，即在含锡硫化物矿床中，只有当闪锌矿大量存在时，才有可能使铟大量富集起来，进而形成共(伴）生铟矿床。铟元素的这一富集特点决定了其不需要单独开采，只需从 Zn 的冶炼过程中回收即可。如果闪锌矿不能大量存在，也很难形成铟的工业富集，如内蒙古额仁陶勒盖银矿床中的闪锌矿含铟在 $300\sim800\times10^{-6}$ 之间，但该矿床中闪锌矿属少量矿物，因而 In 的总金属量很小；赣南一些钨锡矿床中闪锌矿含铟高达 $n\times10^{-3}$，但在这些矿床中，闪锌矿为微量矿物，因而矿床铟品位很低，铟金属量远达不到矿床级规模。

在铟的富集成矿方面存在这样一个特点，即尽管铟富集在含锡的硫化物矿床中，但大量的铟并不进入锡石而是进入闪锌矿及少数几种硫盐矿物中。刘英俊等（1984）认为，富含铟的矿物在晶体结构上的一个共同特点是，它们都具有四面体结构。

三、锡在铟富集成矿中所起的作用

锡在铟富集中所起的真正作用，目前还缺少研究。从图 8-3 可以看出，矿床中铟与锡呈正比关系，富铟矿床及非富铟矿床都存在这种关系。因此，可以肯定，锡在铟的富集中肯定起着某种重要作用。

根据锡石硫化物矿床中锡石并不富铟的特点，我们推断，锡在铟富集中所起的作用主要在于：由于铟与锡地球化学性质的相似性，当锡存在的情况下，铟才有可能大量进入热液体系，使得铟在成矿溶液中能够达到较高的浓度，而在沉淀过程中，铟与锡分道扬镳，大量进入具有四面体结构的闪锌矿中。其实，要证实这一点，只要对比富铟矿床与非富铟矿床成矿流体中锡与铟的浓度及变化关系即可。我们下一步要进行研究的问题。

四、铟富集成矿与成矿温度的关系

矿石铟含量与成矿温度的关系如图 8-4 所示，从沉积岩中的铅锌矿床→铜矿床→火山岩中的铅锌矿床→岩浆热液 - 矽卡岩型铅锌矿床，成矿温度从 190℃升高到 350℃以上，矿石中铟的平均含量有所升高，而富铟矿床的成矿温度从 250℃至 320℃，并不是最高的。

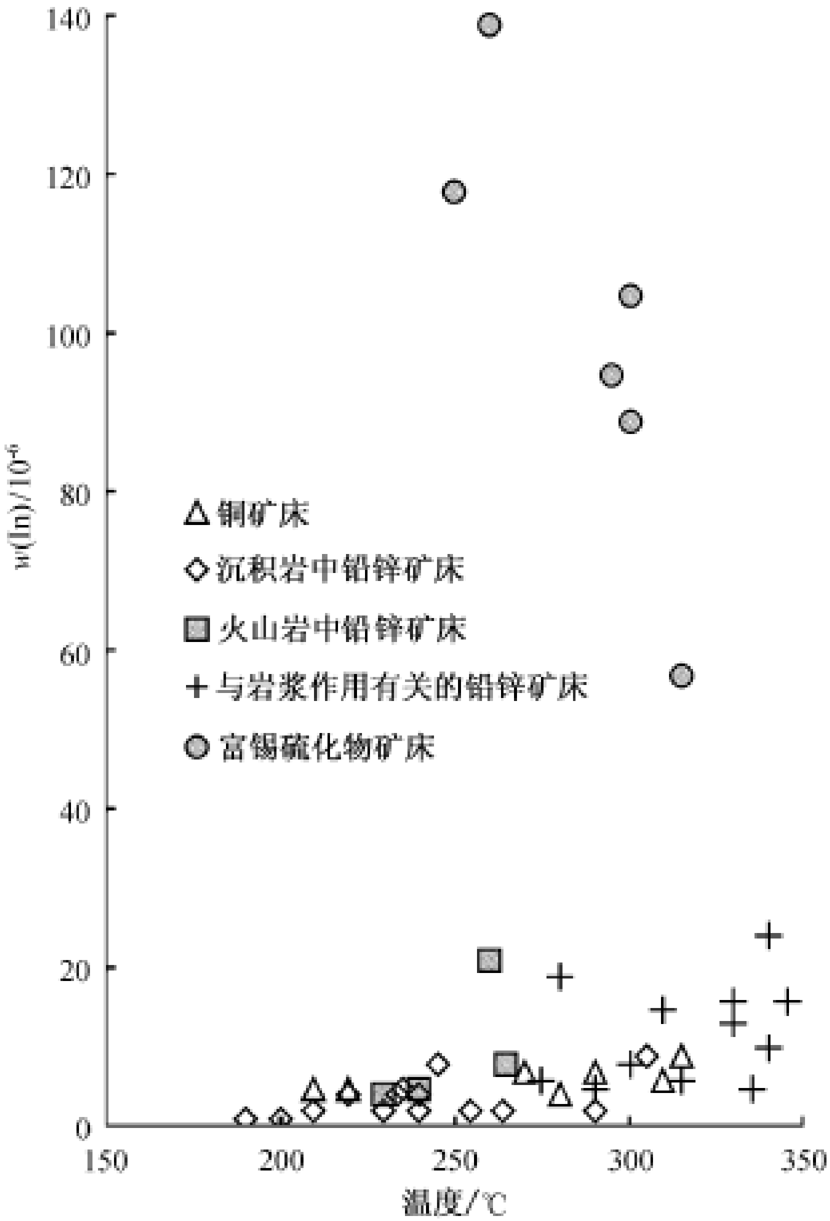


图 8-4　不同类型矿床铟与成矿温度的关系

由此可以看出，富铟矿床都有较高的成矿温度，但高温条件下形成的矿床并不一定都富铟。也就是说，成矿温度并不是铟富集的决定因素。

五、富铟矿床的成因类型特点

富铟矿床的成因类型主要可以分为两类：其一为以海底喷流沉积成矿作用为主的矿床，如桂西北的大厂矿田、滇东南的都龙、白牛厂、个旧、白牛厂等矿床，不少研究都提供了这些矿床海底喷流沉积成矿的证据（刘玉平，1999；陈学明等，1998；韩发等，1989）。这些矿床的主矿体都顺层产出，存在各种海底热水沉积成矿的证据，矿石中与地层产状一致的条带 - 层纹构造发育，成矿温度都达到了中—高温。但是，它们或多或少都受到了中—酸性岩浆作用的叠加，矿区内都存在酸性岩浆岩，有些与成矿有直接关系，有些关系不明，有些矿床可以看到明显的岩浆热液叠加现象，有些矿床中存在矽卡岩，矿石中有明显的交代现象，成矿期次较复杂，叠加成矿温度达 350℃以上，有较宽的硫同位素变化范围，铅同位素组成具有多来源铅特点。广东大宝山多金属矿床也是该类矿床的例子，局部地段富铟。该类富铟矿床中铟的来源可能是复杂的。

另一类富铟矿床成因与岩浆作用关系更密切，矿床为热液充填交代的产物，矿体呈脉状产出，成矿温度可达高温，有些矿床岩浆岩为矿体直接围岩，如孟恩陶勒盖矿床，有些

矿床与岩浆岩有明显关系，如广东的锯板坑、厚婆坳、金子窝等矿床，内蒙古东部的莲花山等矿床，推测这类矿床铟的来源主要与岩浆作用有关。

另外，还有一些铅锌多金属矿床也较富铟，如青海锡铁山、江西银山、湖南七宝山等矿床（黄松等，1998；何泗威等，1987）。与前两类矿床相比，这些矿床的富铟程度明显低。成因上也较复杂，有些矿床与火山作用有关（锡铁山），有些为热液矿床（银山、七宝山）。

对铟的来源来说，除了成矿地质条件、铟背景含量和其他同位素地球化学手段外，目前还没有直接的判断依据来证明铟究竟来自何处。

六、铟成矿与铟背景值的关系

表8-8列出了我国几个富铟矿床与贫铟矿床岩石中铟的含量及富集倍数。可以看出，

表 8-8　富铟矿床与贫铟矿床主要岩石铟含量（10^{-6}）对比

矿床类型	富铟矿床					贫铟铅锌矿床	
矿床名称	大厂			孟恩陶勒盖	金子窝	广西佛子冲	福建夏山
岩石类型	泥盆系	花岗岩	晚期岩脉	白云母斜长花岗岩	灰岩	花岗闪长岩	花岗斑岩
样品数	6	4	3	9	6	8	5
In（$\times10^{-6}$）	0.6～4	1～5	1～4	1～7	0.4～4	0.1～0.6	0.05～0.9
富集倍数	6～40	10～50	10～40	10～70	4～40	1～6	-2～9
资料来源		本书		本书	本书	本书	本书

注：富集倍数为岩石铟含量与地壳克拉克值（0.1×10^{-6}）之比。分析方法：ICM-MS。

凡是富铟矿床，矿区内的岩石铟的含量都明显高于贫铟矿床，如孟恩陶勒盖矿床，白云母斜长花岗岩含铟达（1～7）$\times10^{-6}$，是克拉克值的10～70倍，金子窝矿床的灰岩含铟（0.4～4）$\times10^{-6}$，富集了4～40倍，贫铟矿床中岩石含铟则低得多，有些甚至低于克拉克值。

有意思的是，大厂矿田不同类型的岩石都含有较高的铟。泥盆系灰岩含铟最高可达4×10^{-6}，这比一般灰岩含铟高得多。作为主侵入期的龙箱盖花岗岩与晚期侵入的酸性花岗斑岩脉的高铟含量，可能预示着该地区的岩石圈本身具有高铟背景值。据刘玉平(1999)研究，都龙矿区也存在这种情况。

目前许多矿床都缺少铟在区域岩石中的分布资料。因为在不作为主成分的情况下，成矿元素区域背景含量的测定中都不包括铟。可以肯定的是，富铟矿床所在的区域岩石中高的铟背景含量，与铟的富集肯定有某种联系。

七、铟矿床的区域分布特点

我国的富铟矿床主要分布在广西、云南、内蒙古和广东四省（区），这四省区的铟储量占全国铟储量的80%以上，并且以大矿为主。分布在其他地区的矿床无论是铟品位还是铟储量都远低于上述四省（区）的矿床。如湖南香花岭、七宝山、青海锡铁山、江西银山等矿床，闪锌矿含铟一般低于200×10^{-6}，单个矿床铟储量一般小于200吨。

富铟矿床的这种地区性分布，从构造环境来说，正好是古陆边缘位置，扬子地块南-西南缘是我国最重要的大型-超大型富铟矿床的分布区。位于华北地块北缘的内蒙古东部地区，已发现的孟恩陶勒盖铟储量达大型规模，区内还存在许多含锡的铅锌硫化物矿床富铟（图8-5）（盛继福等，1999），区域上铟具有高的地球化学背景（张乾等，2003），有可

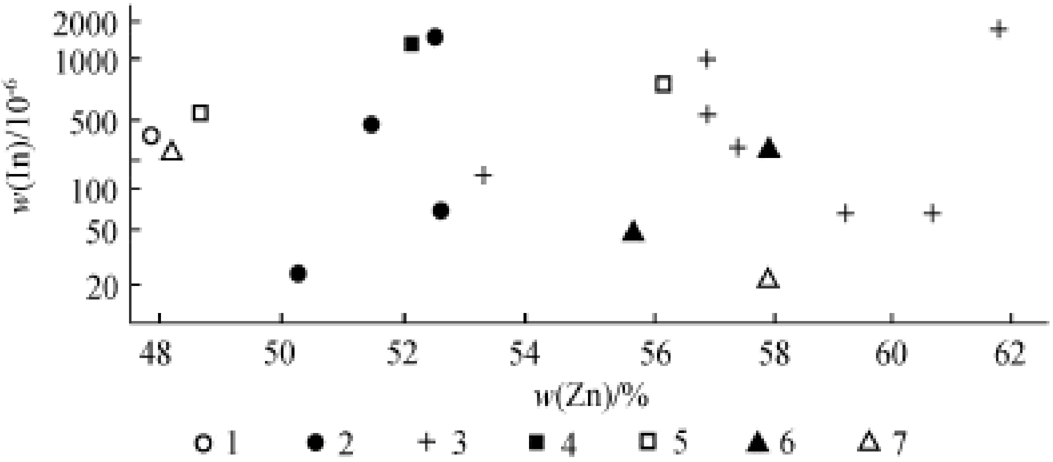


图 8-5　内蒙古东部某些多金属矿床中的铟与锌的关系

1—布敦化；2—莲花山；3—孟恩陶勒盖；4—闹牛山；5—敖脑达巴；6—白音诺；7—浩布高

能是我国另一个富铟矿床的大型集中区。

造成这种分布格局的原因，究竟与古陆边缘的构造演化及构造控矿作用有关，还是与富铟矿床集中区岩石的铟背景含量有关，亦或是其他因素在起作用，需要进一步研究。

第五节　典型富铟矿床介绍

从成因类型上来看，富铟矿床主要可以分为两大类：其一为大厂、都龙为代表的热水沉积 - 后期岩浆热液叠加型锡石硫化物矿床，该类矿床主要分布在扬子地块西南缘；其二为热液型锡石硫化物矿床及含锡的铅锌银矿床，主要分布于内蒙古东部、扬子地块南缘。本节介绍的大厂矿田是我国目前发现的规模最大的富铟矿床，内蒙古孟恩陶勒盖矿床则是热液脉状富铟矿床的例子。

一、大厂矿田主要富铟矿体基本特征

提到大厂矿田，人们会想到其规模巨大的锡、锑、锌等有色金属资源，而很少重视具有巨大经济价值的铟资源。事实上，大厂矿田的铟资源量，在我国甚至全球都是规模最大的。矿田内有长坡 - 铜坑、高峰（龙头山）、巴力、大福楼、宝坛等富铟矿床（图 8-6）。在这些矿床中有些以层状 - 似层状矿体为主，有些以脉状矿体为主。由于大厂矿田的研究资料已经相当多，因此本节主要介绍主要富铟矿体及铟的分布。

（一）主要富铟矿体介绍

1. 100 号富铟矿体

该矿体位于大厂高峰（龙头山）矿段，是我国最富铟的矿体。矿体赋存于龙头山中泥盆统礁灰岩中，晚期花岗斑岩穿切矿体（图 8-7）。矿体南北长 1100m，东西宽 100～150m，平均厚度为 15m，延深 750m。主要金属矿物有：锡石（2.05%），闪锌矿（18%），脆硫锑铅矿（12.7%），磁黄铁矿（36.8%），黄铁矿（8%），平均含 Sn2.4%，Zn9.7%，Pb4.8%，Sb4.8%，Ag156g/t，In310×10^{-6}（李万青，2001）。铟储量大于 2000t，占大厂矿田铟储量的 1/3。

100 号矿体的主要金属矿物为锡石、磁黄铁矿、铁闪锌矿、脆硫锑铅矿、黄铁矿、毒

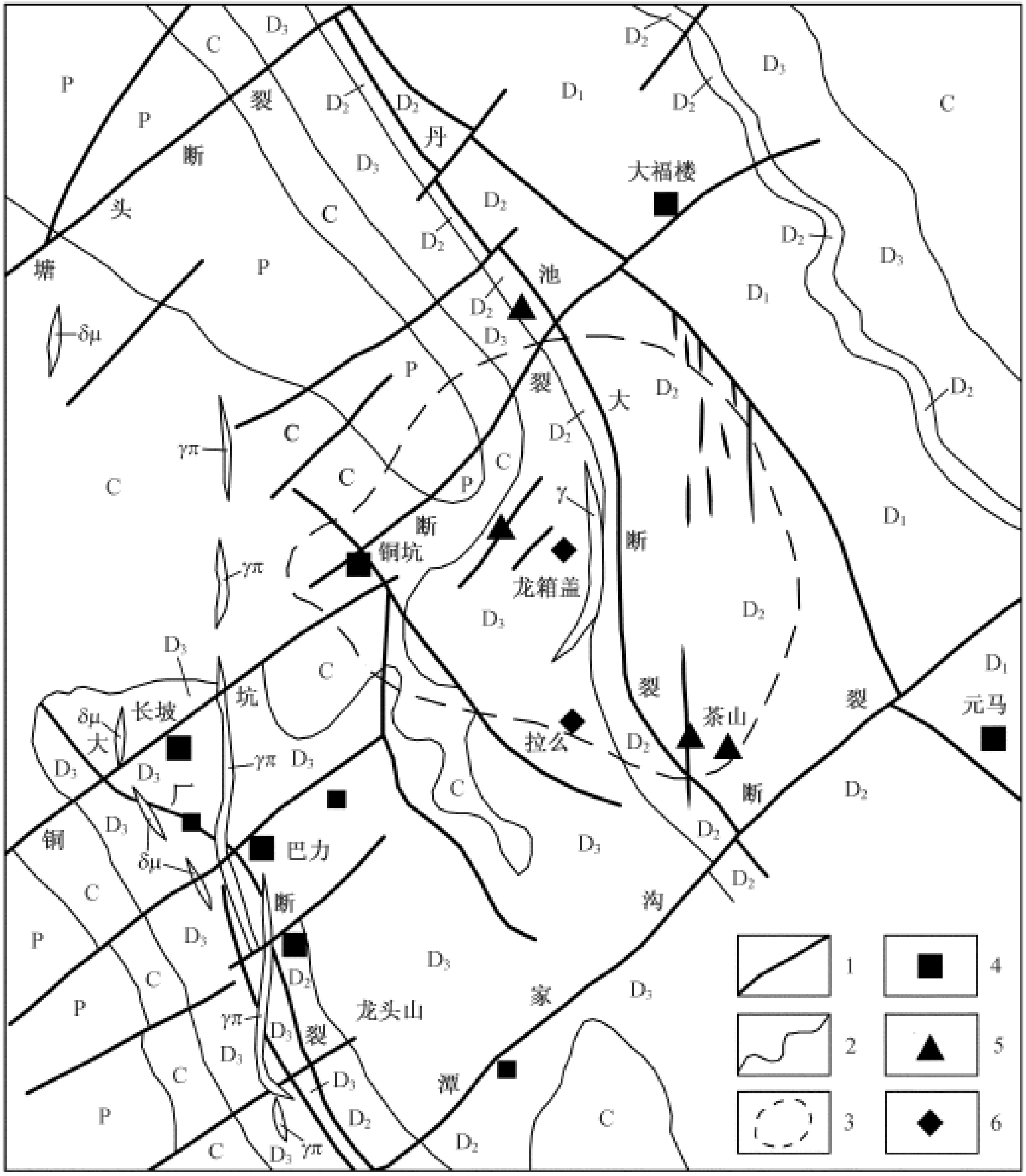


图 8-6　大厂矿田主要矿床分布略图

(据张声炎，1994)

1—断层；2—地质界线；3—龙箱盖隐伏岩体范围；4—富铟锡锌矿床；5—铅锑矿床；6—矽卡岩型铜锌矿床；

P—二叠系；C—石炭系；D_3—上泥盆统；D_2—中泥盆统；D_1—下泥盆统；γ—花岗岩；

γπ—花岗斑岩；δμ—石英闪长玢岩

砂，其次有银黝铜矿、黄铜矿、方铅矿、黝铜矿、硫锡矿等。铅 - 锑 - 铜 - 银等的硫盐类矿物多达数十种。矿石中金属硫化物约占 62.58%，硫盐矿物占 20.39%，锡石占 2.43%，脉石矿物仅占 14.6%，属于锡石 - 硫盐 - 硫化物型矿石。

矿石中主要有用元素包括 Sn、Zn、Pb、Sb、Ag，平均品位之和高达 23.5%，铟的富集程度及储量世所罕见。

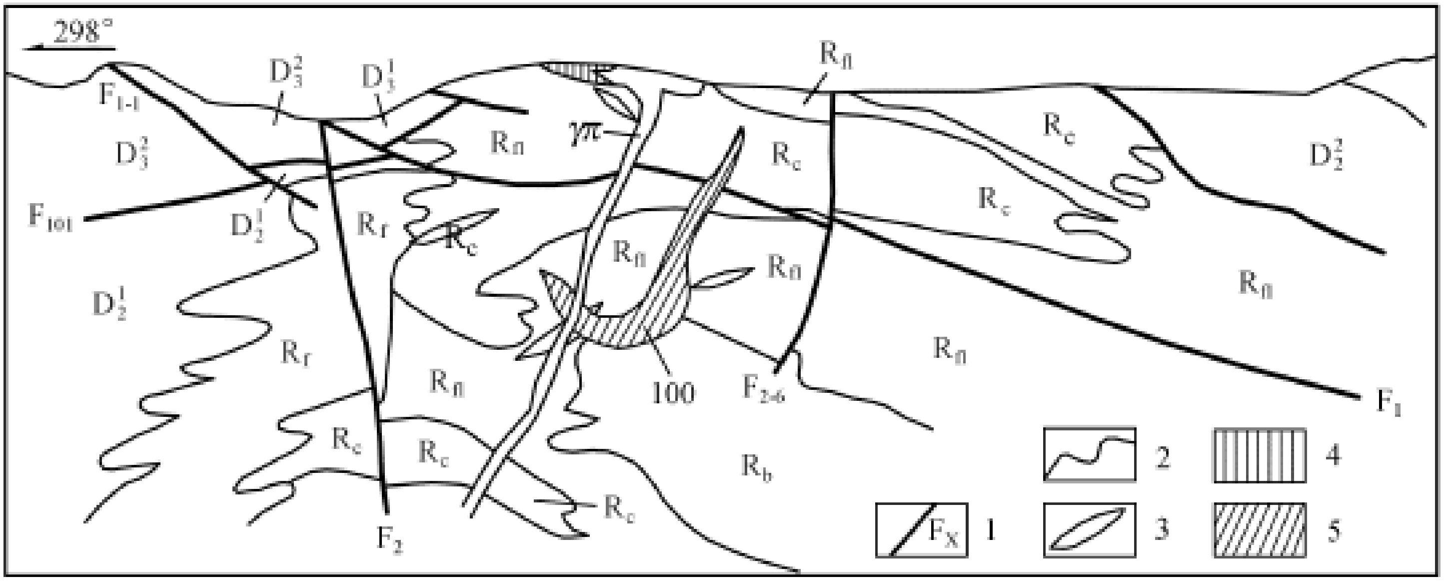


图 8-7　大厂矿田高峰矿段100 号矿体示意图

（据张起钻，1999a）

D_3^2—五指山组扁豆状 - 条带状灰岩；D_3^1—榴江组硅质岩；D_2^2—罗富组泥灰岩页岩硅质岩；D_2^1—纳标组灰岩；Rf—礁前相；Rc—礁核相；Rfl—礁坪相；Rm—礁后相；1—断层；2—地质界线；3—小矿体；4—含锡破碎带；5—100 号矿体

100 号矿体的直接围岩为礁灰岩，矿体与围岩之间的界线清晰，界面弯曲不平，围岩蚀变微弱，主要包括方解石化、硅化，蚀变带范围很小，一般为几厘米，最宽为几米。与 91 号和 92 号矿体不同的是，该矿体穿层现象明显。

我们对 80 年代所采集的该矿体矿石样品进行铟含量分析结果显示，14 个样品含铟为 (173～720) $\times10^{-6}$，平均 437×10^{-6}。从中挑选出了 8 个铁闪锌矿、2 个锡石、4 个黄铁矿、3 个方铅矿、2 个脆硫锑铅矿单矿物，铟的含量为：铁闪锌矿含铟 940～2030×10^{-6}，锡石含铟低于 10×10^{-6}，脆硫锑铅矿含铟低于 45×10^{-6}，方铅矿和黄铁矿含铟均低于 10×10^{-6}。说明最主要的载铟矿物为铁闪锌矿。

2．91 和 92 号富铟矿体

91 号和 92 号矿体在形态上都呈似层状，两个矿体主体都产于上泥盆统地层中（图 8-8），岩性以扁豆状灰岩和条带状灰岩、硅质岩为主。其中 91 号矿体为似层状细脉交代型矿体，92 号矿体为网脉浸染型矿体。二者大致平行产出，与地层整合接触，同步褶曲。91 号矿体走向长 500m，倾向宽 1000m，平均厚度 15m；92 号矿体规模约相当于 91 号矿体的两倍。矿石主要由纹层条带状和细脉状，前者常被后者穿插。还可见少量结核状和层间脉状矿化。矿石主要有用组分为 Sn、Zn、Pb，伴生大量 Sb、In、Cd、Ag 等有用元素。

纹层条带状矿石按主要有用组分，可分为硫化物型 - 石英纹层型、硫化物 - 电气石 - 石英纹层型、硅质 - 炭硅泥质型等，其中以硅质硫化物型居多，各种纹层状矿石都含有不等量的锡，构成硅质岩型矿体。这种矿体矿物沿层理分布，在剖面上形成条带状构造，条带一般厚 0.1～10mm，彼此平行，随地层同步褶曲。矿石中金属矿物主要有锡石、铁闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、脆硫锑铅矿等，常见的脉石矿物有石英、方解石、电气石、钾长石、绢云母等，有时可见钠长石、高岭石、黑云母、磷灰石等。矿物组成非常复杂，已发现的矿物种类达 50 种以上。矿物颗粒一般较细小，组成硅质层的石英粒度一般在 0.01～0.1mm 之间，以微粒石英为主，常见胶状结构。金属矿物以自形、半自形为主，

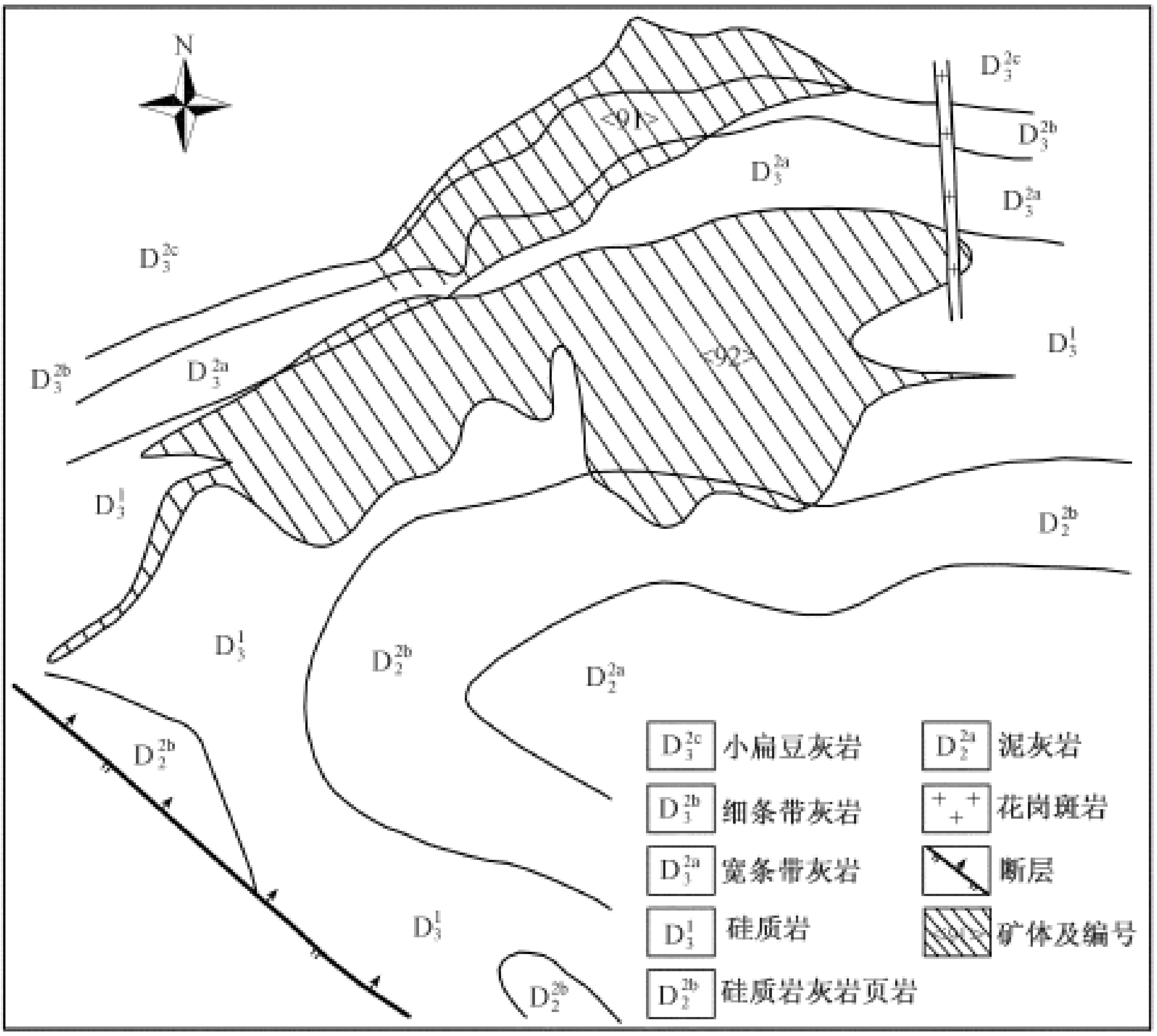


图 8-8　铜坑 - 长坡 405 中段 91 和 92 号矿体地质略图

粒度在 0.01～0.06mm 之间，锡石无色透明，呈针状、柱状，微细粒结构，常与电气石、石英共生。铁闪锌矿粒度稍粗，黑色。

在 91 号和 92 号矿体内，常见细脉交代和网脉状充填矿化。这种矿化主要沿北东向张扭性裂隙发生，常穿切纹层 - 条带状矿化。纹层 - 条带层理多为缓倾斜，细脉多为陡倾斜。二者交角多数大于 60°。细（网）脉与纹层矿石（脉的围岩）呈突变接触。细脉单脉厚多在 1～10cm 之间，长度不等，向南东倾斜。根据细脉走向可将其分为三种：① 10°～20°，多为锡石石英脉；②25°～30°，以锡石硫化物脉为主，常穿切前一种脉；③40°～50°，以锡石 - 方解石 - 硫盐类矿物为主，可穿切前两种脉。在空间上，矿体西部和上部以细（网）脉较发育，且以后两种脉多见，东部和深部发育较少，以前两种脉为主。

矿区另一种矿体为大脉状矿体，如 0 号、1 号、38 号矿体等，这种矿体常穿切地层，矿体呈脉状，走向多为 10°～50°，向南东陡倾斜，可见与细（网）脉产状接近，脉体长度、深度从数十米到数百米不等，厚度在 3m 以内，与围岩突变接触，蚀变较强，矿物粒度明显大于细脉状矿化，交代现象普遍，矿物成分复杂。锡石为黄褐色，半透明 - 不透明，锥状、短柱状多见。

（二）铟在不同矿物中的变化

1．锡石中的铟

大厂矿田的锡石大致有深色和浅色两种，深色锡石为褐色、茶色或深棕色，半透明 -

不透明，晶体长宽比例为2～3，脉体中的锡石颗粒较粗，粒度多为0.5～1mm，似层状矿体中的锡石粒度较细小，一般小于0.5mm，浅色锡石由无色到黄色都有，透明-半透明，晶形简单，呈长柱状，针状，产于脉体中者晶体长可达1～3mm。据黄明智等（1988）的研究，深色锡石SnO_2含量（98.08%）比浅色锡石（98.86%）略低，而微量元素总量（0.61%）较浅色锡石（0.45%）略高，尤其是FeO（0.174%）、Nb_2O_5（0.064%）、Ta_2O_5（0.016%）、Al_2O_3（0.028%）、SiO_2（0.122%）均较浅色锡石（各含量分别为0.06%、0.004%、0.002%、0.006%、0.091%）高。

铟在锡石中的含量（表8-9）除大福楼矿床为33×10^{-6}以外。矿田内其他矿体中的锡石含铟都低于10×10^{-6}，我们最新的分析结果与黄明智等（1988）的分析结果是一致的。

表8-9　大厂矿田锡石中铟含量（10^{-6}）

矿床（矿体）	大厂：长坡-铜坑、高峰						个旧	九毛
	裂隙脉型矿体	91	92	91-92	100	大福楼		
样品数	4	10	4	3	2			
In	8	6	2	7	9	33	51	4
资料来源	黄明智等（1988）			本书			黄明智等（1988）	

根据黄明智等（1988）的资料，锡石有三个世代，其铟含量都很低。据统计，伟晶岩中锡石含铟水平为（1～20）$\times10^{-6}$，石英脉型锡石含铟变化大，一般为（1～200）$\times10^{-6}$，电气石-硅酸盐建造中的锡石含铟一般较低（$<50\times10^{-6}$），流纹岩建造矿床中的胶状锡石含铟可达（1000～1500）$\times10^{-6}$。这也反映出大厂矿田低铟锡石的成因应属于电气石-硅酸盐建型即热水沉积型。

2．闪锌矿中的铟

闪锌矿是大厂矿田最主要最丰富的锌矿物。以黑色为主，闪锌矿含铁都在7%以上，最高可达11%。

我们从几个主要矿体中挑选出24个闪锌矿单矿物分析了其中铟的含量，连同收集到的资料列于表8-10。可以看出，除拉么和巴力外，其余矿床（体）的闪锌矿铟含量都很

表8-10　大厂矿田闪锌矿中的铟含量

矿床或矿体	长坡-铜坑	巴力	龙头山	大福楼	宝坛	芒场	91、92矿体	100号矿体	拉么
样品数	33	3	2	2	2	2	12	8	4
In/10^{-6}							720～1460	940～2130	4～110
平均/10^{-6}	993	200	630	300	2000	771	1010	1280	77
资料来源	黄明智等（1988）						本书		

高。从图8-9可以看出，不同矿床（体）中闪锌矿的含铟性与矿石中锡的含量呈同步变化关系。据卜国基（2000）资料，不同类型矿床中的铁闪锌矿铟含量变化很大，以高峰100号矿体锡石硫化物矿床含铟最高，平均为0.134%，依次为铜坑91号矿体，大福楼，巴力，芒场，拉么。芙蓉厂则不含铟，说明铟主要分布于锡石硫化物矿床中，其中又以铁闪锌矿含铟普遍、品位高。拉么矽卡岩型锌铜矿床锡品位低，含铟亦低，有的铁闪锌矿不含铟。芙蓉厂为低温热液铅锌锑硫化物矿床，闪锌矿含铟达不到利用水平。说明铟虽然存在于闪锌矿中，但富集程度与矿石中锡的量有密切关系。

同一矿体垂直方向上铟与深度成正相关关系，以长坡锡石硫化物矿床脉状矿体为例，直725 m标高水平铁闪锌矿中平均含铟0.0288%，685 m水平段含0.0543%，635 m水平段含0.0613%；长坡38号脉铁闪锌矿中铟的品位也同样存在这种现象（图8-10），如725m水平段铁闪锌矿平均含铟0.0123%，685m水平含0.0426%，635m水平段含0.0598%。

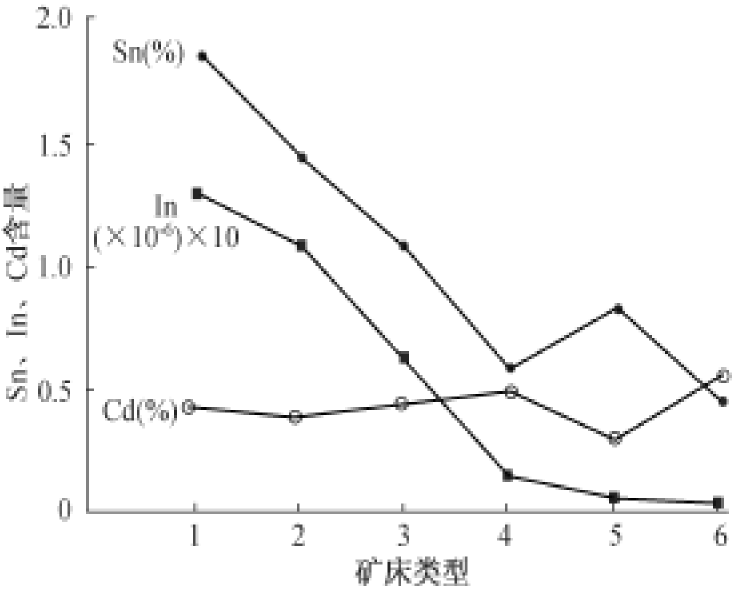


图8-9　大厂矿田不同矿体Sn及闪锌矿中In、Cd含量

(据卜国基，2000)

1—高峰100号矿体；2—铜坑91号矿体；3—大福楼；4—巴力；5—芒厂；6—拉么铜锌矿

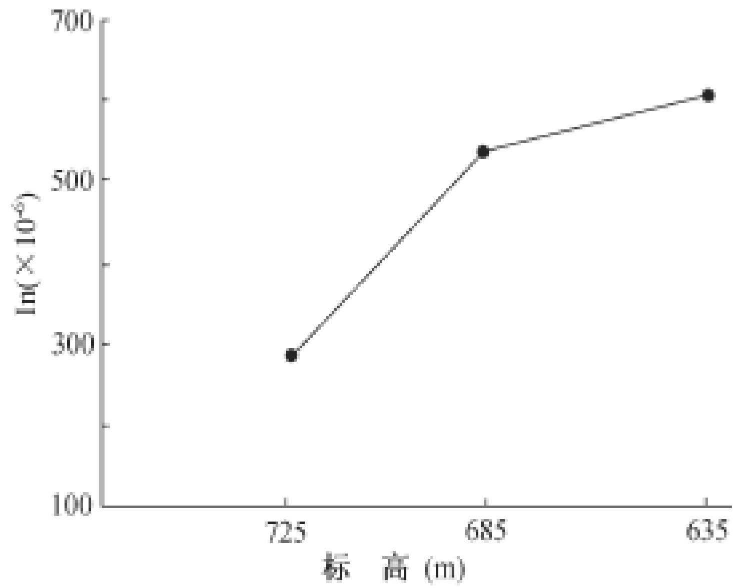


图8-10　长坡38号矿体不同高度闪锌矿中的铟含量

(据卜国基，2000)

3. 其他金属矿物中的铟

(1) 毒砂：毒砂是大厂矿田常见的金属矿物，据黄明智等（1988）资料，早期形成的毒砂含铟低于1×10^{-6}，第二个世代形成的毒砂含铟为（0～14）$\times10^{-6}$，长坡-铜坑91号矿体中的毒砂含10×10^{-6}，92号矿体中的毒砂含铟2×10^{-6}，裂隙脉型矿体中的毒砂含铟4×10^{-6}，大福楼和拉么矿床中的毒砂含铟低于1×10^{-6}，只有宝坛矿床中的毒砂含铟达150×10^{-6}。有意思的是，宝坛矿床的锡石含铟也比其他矿床高许多，可见该矿床具有与众不同之处。

(2) 黄铁矿：大厂矿田的黄铁矿也是低铟矿物，不同矿床、不同矿体及不同矿石类型中的黄铁矿含铟都很低，最低者检测不出，最高仅11×10^{-6}（黄明智等，1988），我们对10个黄铁矿样品的分析结果显示，铟含量为（0.2～13）$\times10^{-6}$，与早期分析结果一致。

(3) 磁黄铁矿：存在大量磁黄铁矿是南岭西段锡石硫化物型富铟矿床的一个共同特征。大厂矿田的磁黄铁矿中铟的含量略高于锡石、毒砂和黄铁矿，且含量变化大。据黄明智等（1988）资料，磁黄铁矿含铟在（0～58）$\times10^{-6}$之间，其中单斜磁黄铁矿含铟为9×10^{-6}，六方磁黄铁矿含铟为18×10^{-6}。

另外，大厂矿田存在种类繁多的硫盐类矿物，我们对2个脆硫锑铅矿样品分析结果铟含量低于45×10^{-6}，其他硫盐类矿物的含铟性资料较少。李锡林（1994）对该矿田进行矿物学研究时利用电子探针分析了几十种硫盐矿物中铟的含量，由于绝大多数硫盐矿物中铟含量很低，探针分析结果只有参考意义。

以上说明，虽然矿物众多，但蕴藏着大量铟资源的矿物主要为闪锌矿，在其他富铟矿床中也是如此。这就是我们提出铟达到工业富集的矿物类型专属性的依据。

(三) 大厂矿田的成因问题

大厂矿田内各矿床的成因研究已相当系统，韩发等（1989）的研究为该矿田属于海底热水沉积成矿的深入研究开辟了新局面。目前，热水沉积成矿的认识已为大家所承认。的确，在长坡-铜坑、高峰、巴力等矿段，热水沉积成矿的证据是大量存在的（姚晓明等，1994；廖宗清等，1995；杨斌等，1999；卜国基，2001)。与其相邻的滇东南地区的都龙锡锌矿、白牛厂等富铟矿床中也是如此（陈学明等，1998)。但是，我们注意到，在这些矿床（田）中，都有岩浆岩存在，并且，岩浆岩也都含有相当高的成矿元素。有些矿床如长坡-铜坑似乎与岩浆无关，但都存在细（网）脉、大脉型脉状矿化，有些还是穿层的，而有些矿床如拉么与岩浆活动关系密切，大福楼等矿床实质上属于脉状矿床。秦德先等(1998)、张起钻（1999b)、叶绪孙等（1999）都认为岩浆作用对已形成的热水沉积矿床叠加改造致其变富。因此，断然否定岩浆作用对成矿的贡献是不科学的。我们认为，这一问题今后值得进一步研究。

二、内蒙古孟恩陶勒盖富铟多金属矿床

孟恩陶勒盖矿床产于花岗岩基的中心部位，矿体严格受断裂控制，是我国为数不多的富铟矿床之一，Cu，Pb，Zn，Ag，In，Ga，Sn 多元素共生构成典型的多金属矿床。

(一) 矿床地质

1. 矿床区域地质特征

孟恩陶勒盖矿床位于内蒙古科尔沁右翼中旗西北约 20km，西距杜尔基火车站 15km。区域上，西北为内蒙古东部大兴安岭隆起带，南东为松辽沉降带，矿区位于这两个构造单元的接壤部位大兴安岭隆起带一侧（图 8-11)。自海西期至燕山期，大兴安岭隆起带发生大规模的岩浆侵入活动（内蒙古自治区地质矿产局，1991)，形成构造-岩浆活动带，与之伴随的成矿作用广泛发育。尤其在该构造-岩浆带的中部，形成了一个 Au-Ag-Cu-Pb-Zn-Sn-Fe 共存的大型多金属矿集区，也是中国铟富集区之一（Zhang Qian et al.，1998)。

孟恩陶勒盖矿床直接产出于孟恩花岗岩基中心部位的一组东西向断裂中。该花岗岩体东西长 30km，南北宽 18km，面积 > 400km^2，北部和东部侵入于早二叠系地层中，西被燕山期杜尔基花岗岩侵入，南被中生代火山岩覆盖（图 8-12)。岩基主要由两种类型的花岗岩组成，黑云母斜长花岗岩和白云母斜长花岗岩。

黑云母斜长花岗岩为孟恩花岗岩体的主体，侵入时代为 281Ma（锆石 U-Pb 年龄)，属铝过饱和系列，暗色矿物为黑云母（8%～15%)，长石类矿物为斜长石（45%～55%)，石英含量约为 30%～40%。白云母斜长花岗岩（白云母约 10%～15%、斜长石 35%～40%、正长石 < 15%、石英 35%～40%)。侵入于黑云母斜长花岗岩中，年代为 212～251Ma。黑云母斜长花岗岩和白云母斜长花岗岩是不同期次的侵入产物（图 8-13)，它们都含有较高的 Ag、Ga、Ge、In、Sn 等成矿元素，并且随着岩石遭受蚀变，SiO_2、Na_2O 减少，FeO、CaO、MnO、K_2O、Pb、Zn、Ag、Sn、In 等增高（表 8-11)。另外有少量煌斑岩脉、闪长玢岩脉、辉绿岩脉等晚期岩脉沿 NW 向和 NNW 向贯入并穿切两种花岗岩和矿体，它们明显晚于花岗岩。

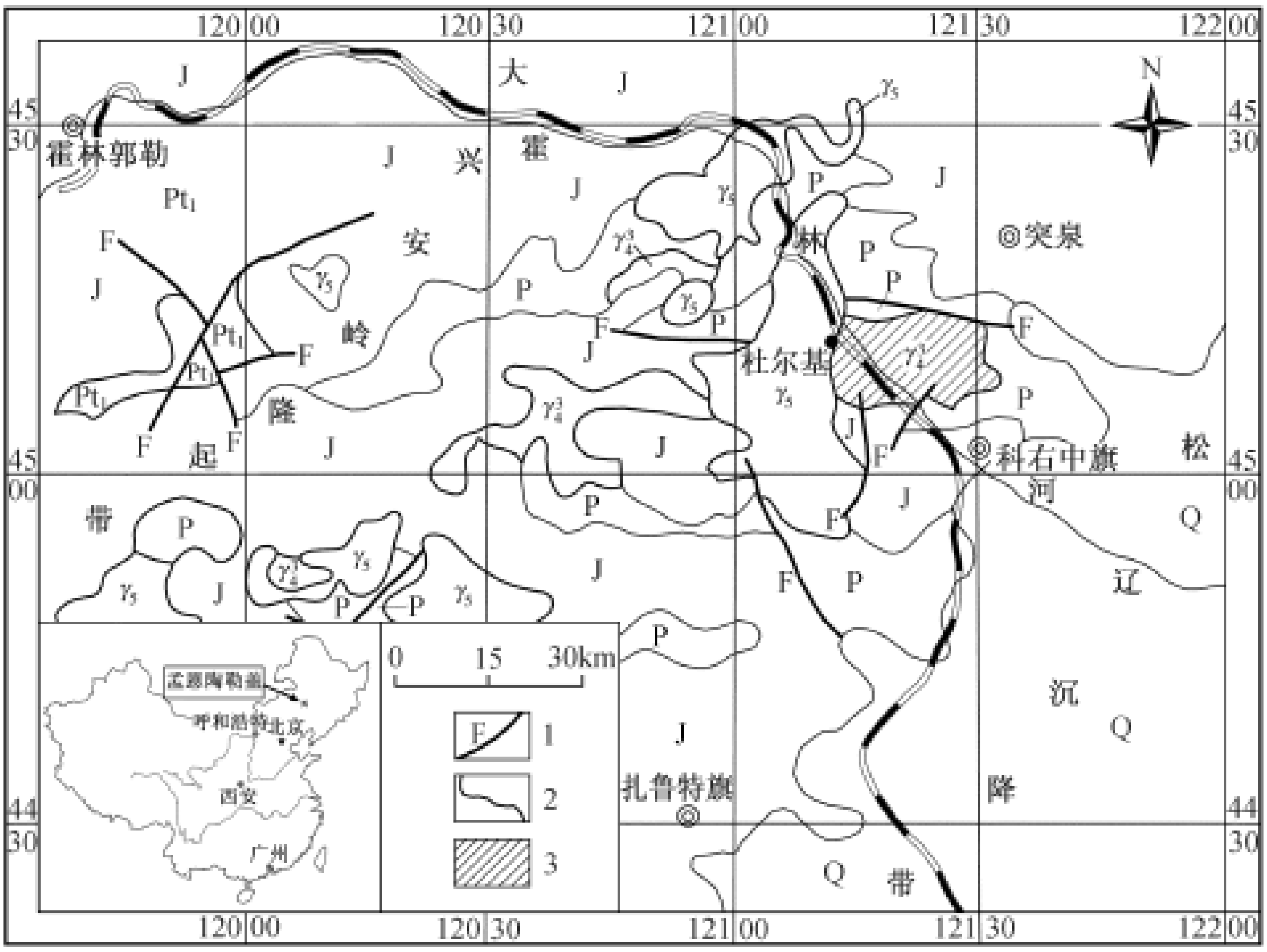


图 8-11　孟恩陶勒盖矿床区域地质简图

(据内蒙古自治区 1∶150 万地质图)

γ_4^3—海西期花岗岩；γ_5—燕山期花岗岩；Pt_1—早元古界基底变质岩；P—二叠系；J—侏罗系；Q—第四系；1—断裂；2—地质界线；3—矿区位置

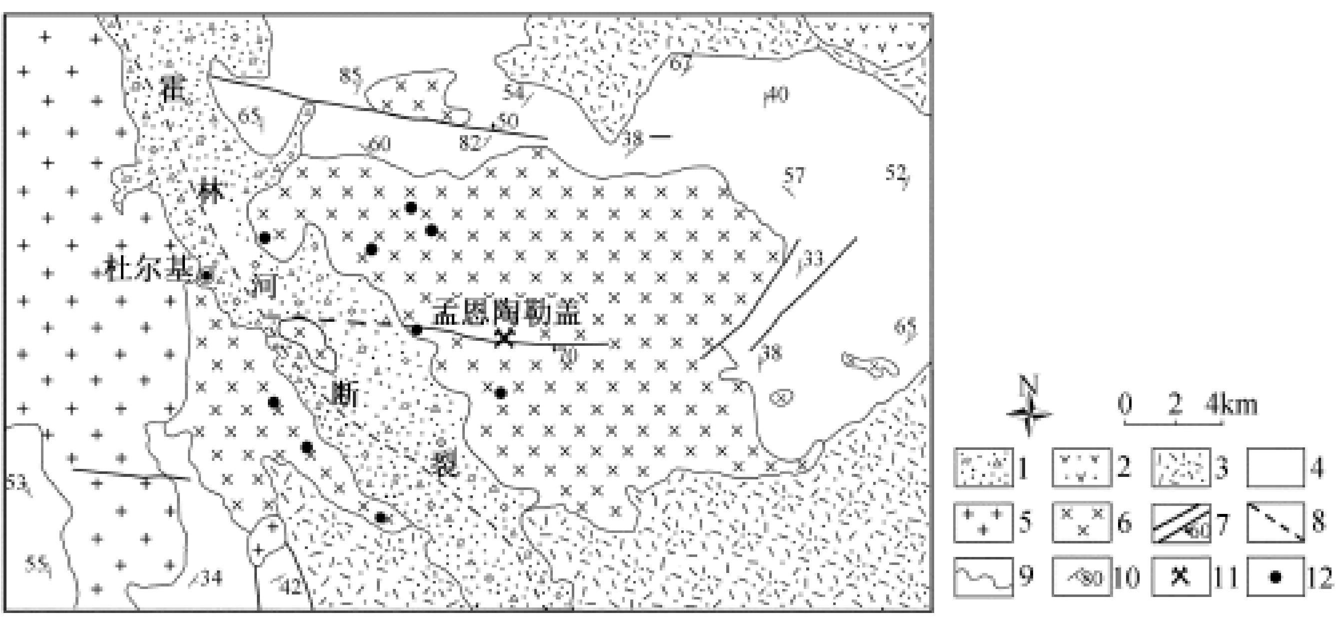


图 8-12　孟恩陶勒盖多金属矿床区域地质图

1—第四纪；2—白垩纪流纹岩；3—侏罗纪火山碎屑岩；4—二叠纪沉积岩；5—燕山期黑云母花岗岩；6—孟恩陶勒盖花岗岩；7—断层；8—霍林河断裂带；9—地质界线；10—地层走向；11—孟恩陶勒盖矿床；12—小矿点

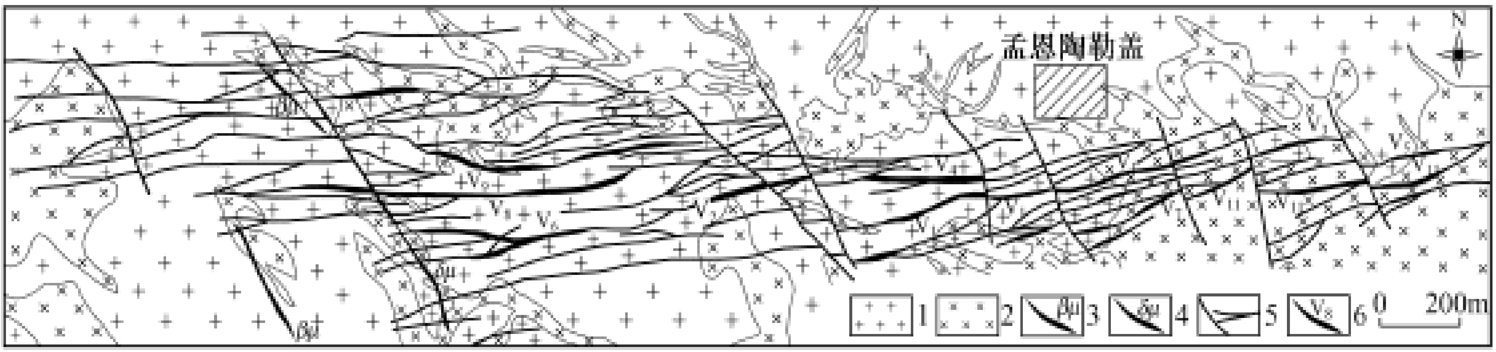


图 8-13　孟恩陶勒盖多金属矿床地质图

1—黑云母斜长花岗岩；2—白云母斜长花岗岩；3—煌斑岩脉；4—闪长岩脉；5—断层；6—矿体及编号

表 8-11　孟恩花岗岩化学成分及成矿元素含量

序号	样品号	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Loss	合计
1	M - 6	72.20	0.31	14.62	2.12	0.11	0.04	1.16	0.94	3.12	4.27	0.03	0.74	99.63
2	M - 10	74.23	0.26	13.42	1.61	0.21	0.07	1.43	0.74	4.01	3.33	0.06	0.62	99.99
3	M - 17	71.69	0.22	14.81	1.52	0.17	0.02	1.74	0.79	3.88	3.47	0.11	1.12	99.54
4	M - 18	71.89	0.20	15.13	2.13	0.15	0.04	1.15	0.86	3.26	4.07	0.05	0.88	99.81
5	M - 5	73.82	0.07	14.61	0.74	0.09	0.12	0.50	0.19	3.96	4.27	0.13	1.02	99.52
6	M - 11	75.79	0.09	13.99	0.53	0.07	0.06	0.31	0.22	4.55	3.19	0.12	0.68	99.60
7	M - 16	74.38	0.18	13.76	1.09	0.22	0.04	0.19	0.41	4.39	4.21	0.12	0.83	99.82
8	M - 16 - 1	75.61	0.08	13.65	0.76	0.13	0.03	0.97	0.14	3.77	3.72	0.05	0.94	99.85
9	M - 40	75.34	0.07	13.76	0.53	0.06	0.09	0.73	0.54	3.74	3.97	0.13	1.01	99.97
10	M - 18 - 1	70.07	0.27	15.67	2.21	0.21	0.33	0.17	1.91	2.07	5.32	0.07	1.59	99.89
11	M - 18 - 2	66.65	0.24	13.93	4.67	0.52	2.36	0.48	0.45	0.12	6.93	0.03	2.69	99.07

序号	样品号	Cu	Pb	Zn	Ag	Sn	Ga	Ge	In
1	M - 6	16	13	48	1	2.2	21	0.8	5
2	M - 10	12	15	54	2	1.5	16	1.1	3
3	M - 17	19	12	52	4	3.1	19	2.8	7
4	M - 18	22	19	61	1	5.7	23	2.3	4
5	M - 5	18	17	37	3	2.6	18	3.0	4
6	M - 11	21	12	76	6	1.3	16	2.1	6
7	M - 16	26	21	50	5	0.9	14	1.4	3
8	M - 16 - 1	17	27	42	8	4.3	22	1.9	5
9	M - 40	27	18	39	11	2.8	25	2.5	7
10	M - 18 - 1	31	94	210	15	4.1	17	1.9	5
11	M - 18 - 2	38	184	402	17	6.4	29	2.7	8

序号 1～4 为黑云母斜长花岗岩；5～9 为白云母斜长花岗岩；10 为弱绢云母化黑云母斜长花岗岩；11 为强蚀变黑云母斜长花岗岩。单位：主成分为百分含量；微量元素为 $\times 10^{-6}$。分析者：主成分由李荪蓉分析；微量元素由漆亮分析（ICP - MS）。

杜尔基燕山期花岗岩呈岩基状，岩性为黑云母钾长花岗岩，位于矿区西部，距矿区 15km，在空间上与孟恩陶勒盖矿床无关，岩体内部未见矿化。

霍林河断裂呈北北西向切过花岗岩体，沿该断裂产生一些近东西向的次级断裂。岩体内的矿化除形成孟恩陶勒盖矿床外，还存在许多多金属矿点。这些矿化体都沿霍林河区域断裂两侧分布，但都在岩体内部（图 8-12）。该区域断裂切穿深度大，具多期活动特点，是各矿床（矿点）成矿物质通道。

2. 矿床地质特征

主要控矿构造为一组 EW 向展布、向东收敛的脆性断裂，断面向南倾斜，倾角 60°～80°，断续分布东西大于 6km，南北宽 200m～1000m，并且具有多期活动特点（图 8-13）。

该组断裂同时切穿了两种花岗岩，说明断裂发生于主岩体成岩之后。该组断裂距地表的深度不同，矿区西部深，向东变浅，但都未到达地表，矿体沿该组断裂断续充填，在不同深度上形成不同元素组合的矿体。矿区另一组断裂呈 NW 或 NNW 向展布，规模较小，切穿所有东西向断裂及矿体，属于成矿后断裂。

全矿区共有 40 多个矿体，分布于西部、中部、东部三个矿段，主矿体 9 条，单个矿体长 400～2000m；较大的分枝矿体 9 个，长度为数百米，零星小矿体 26 个。所有的矿体均呈脉状，向北倾斜，近于直立（图 8-14）。矿区西段（深部）以 V8 矿体为主，矿化以

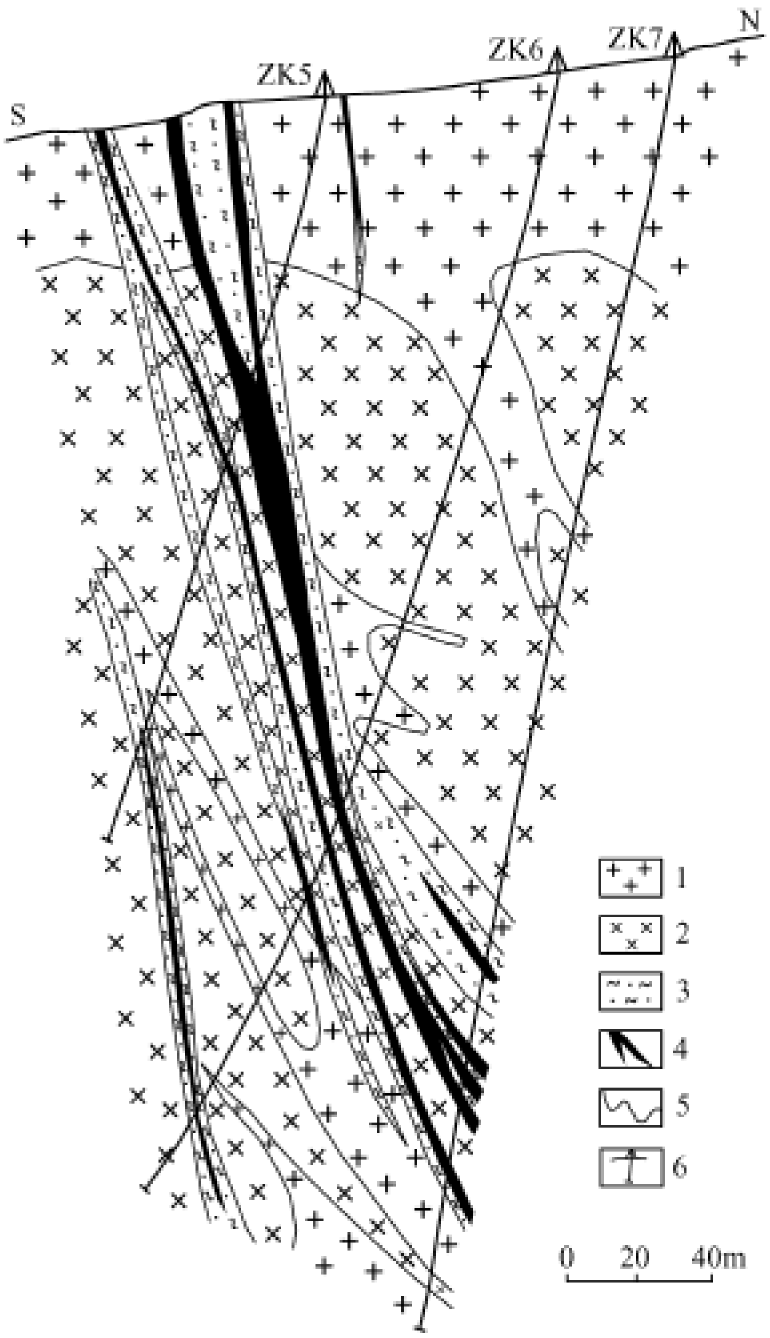


图 8-14 孟恩陶勒盖矿床矿体剖面图

1—黑云母斜长花岗岩；2—白云母斜长花岗岩；3—蚀变带；4—矿体；
5—地质界线；6—钻孔

Zn - Cu 为主，主要金属矿物为黄铜矿、闪锌矿。中段以 V1 矿体为主，矿化以 Zn - Pb 为主，富含 Ag，主要金属矿物为闪锌矿和方铅矿。东段（浅部）以 V11 矿体为主，矿化以 Pb - Ag 矿体为主，主要金属矿物为方铅矿、闪锌矿，富银，存在大量银矿物，全矿区近 2000t 银主要产于中段和东段。每个矿段长 2000～3000m。

3. 矿石、矿物及围岩蚀变

孟恩陶勒盖矿床以块状矿石为主，组成矿石的金属矿物颗粒粗大，方铅矿、闪锌矿的直径都在5mm以上。西部为以锌铜为主的矿石，中部为以锌铅为主的矿石，东部为以铅银为主的矿石。该矿床存在以下几种矿石结构构造：①自形-半自形-他形粒状结构，块状、浸染状构造，反映矿石形成于热液结晶作用；②脉状、网脉状构造，反映热液沿断裂、裂隙充填；③交代熔蚀结构、交代残余结构、文象结构、条带状构造、浸染状构造，反映热液交代成矿序列；④闪锌矿中黄铜矿的乳滴状结构，细脉、网脉的充填构造，反映了温度降低的成矿过程；⑤角砾状构造，碎裂构造，反映了成矿发生在不断变化的动力环境中。

矿物的交代顺序大致为闪锌矿交代黄铁矿、黄铜矿，方铅矿交代闪锌矿，银矿物可以交代闪锌矿、方铅矿，银矿物细脉常沿贯穿所有其他矿物的裂隙充填，说明银矿物形成最晚。

孟恩陶勒盖矿床的矿物组成较为复杂，共发现了近30种矿。金属矿物除方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿外，还存在毒砂、磁黄铁矿、黝锡矿、锡石等次要矿物。已发现的银矿物主要有自然银、银金矿、螺硫银矿、深红银矿、淡红银矿、锑银矿、黑硫银锑矿、火硫锑银矿、脆银矿、辉锑铅银矿及银黝铜矿等。非金属矿物以石英为主，少量方解石、锰菱铁矿、绢云母及绿泥石。此外，矿体浅部还存在菱锌矿、软锰矿、褐铁矿、孔雀石、黄钾铁矾等。

围岩蚀变主要有硅化、绢云母化、绿泥石化、碳酸盐化和锰碳酸盐化。蚀变主要沿断裂构造发生，一般限于断裂两侧1～15m范围内。绿泥石化主要见于西部矿段，硅化则存在于整个矿床。绢云母化蚀变作用使花岗岩 Na_2O 含量降低，K_2O 含量升高，锰碳酸盐化使岩石MnO含量升高，绿泥石化使岩石FeO含量升高。当硅化不明显时，蚀变作用使花岗岩 SiO_2 含量明显降低。

该矿床除主元素Pb（30多万吨）、Zn（40多万吨）、Ag（2000t）外，还富集Cd 1800t（矿石Cd含量为0.24%）、In 400多吨（矿石In含量为 118×10^{-6}）、Ga 100多吨（矿石Ga含量为 20×10^{-6}）、Sn 3000多t（矿石平均Sn含量为 220×10^{-6}），另外还有4t金。

Ag主要以银矿物形式，约占矿床银总储量的90%，已发现11种银矿物，最常见的银矿物为深红银矿、螺硫银矿、自然银和黑硫锑银矿，银矿物粒度较大，一般为0.05～0.5mm，有时可见银矿物细脉沿方铅矿-闪锌矿矿石中的裂隙充填，细脉长度达10cm，宽度可达0.5～1cm。Sn主要以锡石和黝锡矿存在于西部和中部矿段中，东部矿段中锡矿物较少，锡含量较低。Cd、In、Ga主要存在于闪锌矿中，未发现它们的独立矿物。由西向东矿石中Sn和In含量减少，Ag和Ga含量增高。根据石英中流体包裹体均一温度测定，西段矿体形成温度为270～350℃，中段矿体为240～330℃，东段矿体为180～250℃。根据矿物和元素分布及成矿温度西高东低的特点判断，成矿流体是从西（深部）向东（浅部）运移的。

（二）铟及其他微量元素的分布

1. 矿石中铟等元素的变化特点

V8、V1和V11三个矿体共27个矿石样品中Pb、Zn、Fe、Ag、Cd、Sn、In、Ga的含量列于表8-12。实际上，对于主成矿元素来说，Pb含量的高低与方铅矿含量有关，Zn含量的

高低与闪锌矿含量有关，Fe 含量的高低与黄铁矿和闪锌矿的多少有关。因此，这几种主元素在不同矿体中的变化并无明显的规律性。我们重点讨论 Ag、Cd、Sn 和 In 的含量变化及其与主元素 Pb 和 Zn 的关系，如图 8-14 和图 8-15 所示。

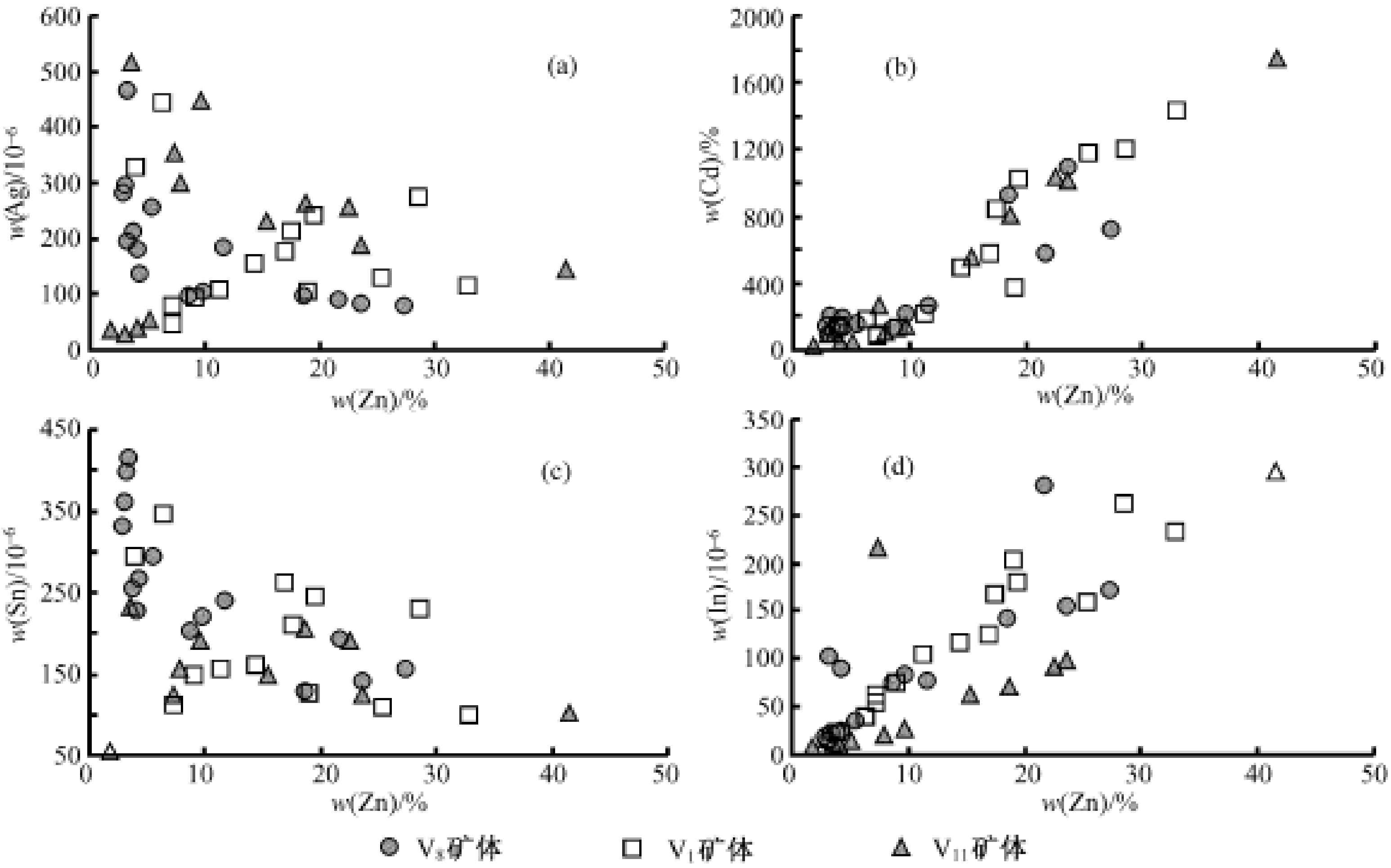


图 8-15　孟恩陶勒盖矿床矿石中铟等元素与锌的关系

铟：在中段矿体中含量最高，9 个矿石平均为 146×10^{-6}，西段矿体平均 60×10^{-6}，东段矿体平均 85×10^{-6}。In 与 Zn 关系密切，其含量与矿石中 Zn 含量的升高同步（图 8-14d），与 Pb 不相关（图 8-15d）。

孟恩陶勒盖矿床是中国的富 In 矿床之一。据 Zhang 等（1998）的研究，在中国，富 In 矿床是 Sn - Zn - Pb - Sb 组合的矿床如广西大厂、云南都龙和个旧等矿床。从世界范围来看，富 In 矿床也都是富锡矿床，如墨西哥西部的锡矿床（Caley and Easby，1967），加拿大的 Mount Pleasant 锡矿床（Boorman and Abbott，1967），日本的 Nakakoshi 矿床（Murao et al，1991；Tsushima et al，1999），法国 Montogros Pb - Zn 矿床（Meisser et al，1999）。

镓：Ga 也是可以利用的有用元素。矿石中 Ga 的含量变化很大，低者小于 10×10^{-6}，高者达 82×10^{-6}。西段矿体平均 Ga 含量为 9×10^{-6}，中段及东段矿体 Ga 含量接近，分别为（3～54）$\times10^{-6}$（平均 21×10^{-6}）和（6～82）$\times10^{-6}$（平均 22×10^{-6}）。矿石中 Ga 与 Zn 具有密切关系，与 Pb 不相关。

矿石中未发现 Cd、In、Ga 的矿物，从它们与 Zn 的关系推测，它们主要以类质同象方式存在于闪锌矿中。Hall and Czamanske（1972），Broume and Lovering（1973），Both（1973），Jonasson and Sangster（1978）的研究已经证实了这一点。

银：铅锌矿床一般都含可检出的 Ag。但是，某些类型的铅锌矿床并不富银，如中元古代 SEDEX 型铅锌矿床和中国的 MVT 型铅锌矿床含 Ag 低于 30×10^{-6}（Zhang，1987），中

表 8-12　不同类型矿石主要和微量元素含量

样品号	采样位置	矿石类型	Pb	Zn	Fe	Ag	Cd	Sn	In	Ga
M2	下脉群，8号矿体	方铅矿矿石	26.85	2.96	0.66	296	96	360	14	3
M3	下脉群，8号矿体	铅锌矿石	11.03	11.67	2.32	184	262	240	78	12
M4	下脉群，8号矿体	方铅矿矿石	35.77	3.29	0.28	468	117	415	23	8
M5	下脉群，8号矿体	铅锌矿石	6.42	8.66	3.02	98	127	202	75	12
M6	下脉群，8号矿体	闪锌矿矿石	7.35	27.33	5.94	81	719	155	171	16
M7	下脉群，8号矿体	铅锌矿石	8.31	9.77	2.89	104	221	220	84	14
M8	下脉群，8号矿体	闪锌矿矿石	3.27	18.53	4.16	97	931	130	142	15
M9	下脉群，8号矿体	铅锌矿石	10.37	4.15	1.24	179	136	228	26	7
M12	下脉群，8号矿体	铅锌矿石	13.92	3.79	1.15	213	142	255	24	6
M13	下脉群，8号矿体	方铅矿矿石	19.04	5.44	2.06	258	153	295	36	9
M14	下脉群，8号矿体	方铅矿矿石	21.62	2.89	0.38	283	144	331	18	8
M15	下脉群，8号矿体	闪锌矿矿石	1.41	23.63	6.41	82	1102	142	155	11
M16	下脉群，8号矿体	方铅矿矿石	22.02	3.25	1.39	195	205	399	103	9
M17	下脉群，8号矿体	方铅矿矿石	19.77	4.28	1.03	137	196	268	91	14
M20	下脉群，8号矿体	闪锌矿矿石	3.99	21.67	5.18	92	582	194	281	21
M21	中脉群，1号矿体	闪锌矿矿石	5.64	19.01	4.32	104	379	127	203	43
M21 - 1	中脉群，1号矿体	闪锌矿矿石	6.36	14.37	5.29	157	493	160	118	10
M22	中脉群，1号矿体	铅锌矿石	12.80	16.93	4.72	177	582	262	125	15
M23	中脉群，1号矿体	闪锌矿矿石	3.92	32.86	7.36	115	1430	100	233	54
M24	中脉群，1号矿体	铅锌矿石	14.65	19.42	3.84	242	1030	245	180	25
M25	中脉群，1号矿体	铅锌矿石	13.01	17.48	3.19	213	846	210	167	16
M25 - 1	中脉群，1号矿体	铅锌矿石	3.94	11.27	1.26	108	221	157	104	8
M26	中脉群，1号矿体	铅锌矿石	7.17	9.05	0.97	95	132	149	76	7
M27	中脉群，1号矿体	铅锌矿石	5.42	7.22	1.18	80	96	112	55	9
M28	中脉群，1号矿体	闪锌矿矿石	4.11	25.32	5.04	130	1180	110	160	18
M29	中脉群，1号矿体	方铅矿矿石	29.74	6.31	0.94	443	180	347	40	5
M30	中脉群，1号矿体	方铅矿矿石	24.88	3.95	0.51	329	140	294	24	3
M31	中脉群，1号矿体	铅锌矿石	16.01	28.57	8.70	274	1200	231	263	45Ga
M31 - 2	中脉群，1号矿体	铅锌矿石	2.97	7.14	0.84	48	81	39	63	3
M32	上脉群，11号矿体	铅锌矿石	1.38	3.05	0.54	28	92	41	17	2
M33	上脉群，11号矿体	闪锌矿矿石	2.39	41.47	7.99	146	1750	103	295	82
M34	上脉群，11号矿体	铅锌矿石	13.34	22.56	4.02	255	1040	190	93	21
M35	上脉群，11号矿体	铅锌矿石	11.73	15.35	2.17	231	550	150	62	19
M36	上脉群，11号矿体	铅锌矿石	9.79	23.62	3.93	188	1010	125	99	19
M37	上脉群，11号矿体	铅锌矿石	2.02	1.73	0.78	37	19	54	9	1
M37 - 2	上脉群，11号矿体	铅锌矿石	13.02	7.33	1.93	354	266	123	215	13
M38	上脉群，11号矿体	铅锌矿石	14.67	18.68	4.15	263	808	205	71	12
M39	上脉群，11号矿体	铅锌矿石	5.83	4.06	0.63	41	44	23	11	2
M39 - 1	上脉群，11号矿体	铅锌矿石	3.22	5.15	0.94	55	48	37	14	3
M41	上脉群，11号矿体	方铅矿矿石	27.75	3.53	0.83	516	94	232	12	6
M42	上脉群，11号矿体	方铅矿矿石	20.41	9.64	1.37	447	140	190	28	11
M43	上脉群，11号矿体	铅锌矿石	11.06	7.89	0.65	299	110	155	21	9

注：Pb、Zn、Fe用化学方法分析，单位：%，其他用ICP - MS分析，单位：10^{-6}。

国产于沉积岩中的低温热液型铅锌矿床含Ag一般低于40×10^{-6}（涂光炽，1984），美国MVT型铅锌矿床含Ag低于50×10^{-6}（Hall and Heyl，1968）。与这些矿床相比，孟恩陶勒盖矿床含Ag却高得多。全矿床平均含Ag为102×10^{-6}，相对于仅50万吨Pb + Zn金属量，

Ag 共有 1800 吨。与这些矿床不同的另一特点是，孟恩陶勒盖矿床存在多种银矿物，银矿物的含量也较高。

据矿山开采资料，西段矿体银含量低于东段矿体。对富矿石进行分析，西段的 8 号矿体 10 个样品平均含 Ag 为 216×10^{-6}，中段 1 号矿床 9 个样品平均含 Ag 为 231×10^{-6}，东段 11 号矿体 8 个样品平均含 Ag 为 293×10^{-6}，也显示出银东高西低的趋势。

Ag 与 Zn 没有明显的关系（图 8-14a），而与 Pb 具有正消长关系（图 8-15a）。

锡：是可利用的主要元素之一，全矿床 2000 多吨锡。从西到东锡储量逐渐降低，矿床西段有少量锡石和黄锡矿，东段见不到锡矿物。分析发现部分锡存在于方铅矿中，因此，图 8-15c 中显示出 Pb 与 Sn 呈正消长关系。

镉：Cd 在西段矿体中含量低于中段矿体，前者平均 Cd 含量为 330×10^{-6}，后者为 787×10^{-6}，东段矿体 Cd 含量变化较大，低者仅 94×10^{-6}，高者达 1750×10^{-6}。Cd 与 Pb 无关（图 8-15b），与 Zn 呈现很好的线性正消长关系（图 8-14b）。

2. 闪锌矿中的元素变化特点

孟恩陶勒盖矿床不同地段的闪锌矿具有不同的矿物学特征，表现在颜色上，西段的闪锌矿为黑色，中段的闪锌矿为棕黑色，东段闪锌矿为棕色。早期的许多研究证实，闪锌矿的颜色主要与 Fe 的含量有关（Dewaal and Johnson，1981）。从 Fe 的含量来看（表 8-13），西段闪锌矿为 7.31%～10.82%，平均 8.69%，中段闪锌矿为 4.28%～6.29%，平均 5.54%，东段闪锌矿为 2.73%～4.95%，平均 3.71%，Fe 含量从西向东依次降低的变化与闪锌矿颜色的变化是一致的。

铟：该矿床 In 主要存在于闪锌矿中，总量 400 多吨。表 8-13 显示，闪锌矿中的 In 含量为（85～2660）$\times10^{-6}$，比矽卡岩型铅锌矿床（如中国的佛子冲、夏山、桓仁等及层控型铅锌矿床如中国的凡口、金项等和美国的 MVT 型铅锌矿床中）的闪锌矿的 In 含量高出 10 倍以上（Zhang et al，1998）。不同地段的闪锌矿具有不同的 In 含量，由西向东，闪锌矿中的 In 明显降低，西段的黑色闪锌矿含 In 最高，为（743～2660）$\times10^{-6}$，平均 1414×10^{-6}；中段的棕黑色闪锌矿 In 含量（315～1207）$\times10^{-6}$，平均 712×10^{-6}；东段的棕色闪锌矿 In 含量（85～408）$\times10^{-6}$，平均 252×10^{-6}，其平均值比西段低 5.6 倍，比中段低 2.8 倍，其降低的顺序与成矿温度降低的顺序是一致的。说明 In 主要存在于含 Fe 高的黑色闪锌矿中，且富集于矿床中 - 西段。在显微镜下发现闪锌矿中存在大量其他矿物的固溶体包裹体，但没有发现铟矿物，经电子探针扫描，证实铟在闪锌矿中均匀分布，说明呈类质同象形式存在。

镉：闪锌矿中的 Cd 含量为 0.18%～0.45%（表 8-13），与大多数铅锌矿床的 Cd 含量接近（Zhang，1987），远低于贵州牛角塘 Zn - Cd 矿床中闪锌矿的 Cd 含量（叶霖等，1998）。西段的深色闪锌矿 Cd 含量为 0.18%～0.28%，平均 0.23%，中段的深色闪锌矿 Cd 含量 0.25%～0.31%，平均 0.28%，东段的棕色闪锌矿 Cd 含量 0.24%～0.45%，平均 0.37%。

镓：闪锌矿中 Ga 的含量变化于 11×10^{-6}～155×10^{-6}之间，由西向东含量增高。西段闪锌矿 Ga 含量（11～24）$\times10^{-6}$，平均 18×10^{-6}，中段闪锌矿 Ga 含量（24～109）$\times10^{-6}$，平均 55×10^{-6}，东段闪锌矿 Ga 含量（39～155）$\times10^{-6}$，平均 100×10^{-6}。由此可以看出，从西到东，随着闪锌矿颜色的变浅，Ga 含量明显升高。

表 8-13　闪锌矿中的主要和微量元素含量

样品号	采样位置	矿石类型	Zn	Fe	S	Ag	Cd	In	Ga
M2	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	55.52	8.23	33.21	280	0.24	1353	15
M3	下脉群，8 号矿体	铅锌矿石	55.47	7.55	33.82	388	0.22	1215	19
M4	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	53.81	8.64	32.88	315	0.21	2660	21
M5	下脉群，8 号矿体	铅锌矿石	53.19	9.02	33.93	401	0.24	1080	25
M6	下脉群，8 号矿体	闪锌矿矿石	54.05	8.33	33.04	285	0.23	1874	19
M7	下脉群，8 号矿体	铅锌矿石	54.59	7.25	33.29	412	0.19	2110	24
M8	下脉群，8 号矿体	闪锌矿矿石	52.99	9.96	32.76	429	0.18	1424	17
M9	下脉群，8 号矿体	铅锌矿石	53.74	10.82	33.17	385	0.23	984	11
M12	下脉群，8 号矿体	铅锌矿石	52.12	10.71	33.42	370	0.25	1535	16
M13	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	55.85	8.44	33.06	296	0.21	865	27
M14	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	55.60	7.31	32.94	250	0.26	743	20
M15	下脉群，8 号矿体	闪锌矿矿石	52.37	8.02	33.18	220	0.28	1752	13
M16	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	56.21	7.11	32.17	199	0.27	993	22
M17	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	55.27	8.03	33.47	202	0.32	736	15
M20	下脉群，8 号矿体	闪锌矿矿石	52.94	9.82	35.98	301	0.19	1045	14
M21	中脉群，1 号矿体	闪锌矿矿石	57.11	5.56	32.97	502	0.29	912	25
M21 - 1	中脉群，1 号矿体	闪锌矿矿石	56.96	5.98	33.72	590	0.27	680	29
M22	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	57.73	5.43	33.35	545	0.27	1086	24
M23	中脉群，1 号矿体	闪锌矿矿石	56.18	6.17	32.99	560	0.25	755	38
M24	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	58.09	4.28	33.46	310	0.29	536	109
M25	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	57.34	5.05	33.28	465	0.26	1207	43
M26	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	57.92	5.35	33.44	529	0.27	1320	39
M27	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	58.04	5.42	33.39	403	0.28	1029	46
M28	中脉群，1 号矿体	闪锌矿矿石	58.15	5.66	32.81	340	0.25	490	51
M29	中脉群，1 号矿体	方铅矿矿石	59.26	6.29	31.78	355	0.34	315	90
M30	中脉群，1 号矿体	方铅矿矿石	57.56	5.79	32.92	450	0.31	880	65
M31	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	57.83	5.21	33.68	320	0.28	457	44
M31 - 2	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	59.14	4.91	31.94	522	0.31	293	81
M32	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	59.30	4.02	32.19	714	0.42	273	59
M33	上脉群，11 号矿体	闪锌矿矿石	61.47	3.02	32.77	445	0.34	252	87
M34	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	59.44	4.73	33.36	385	0.45	280	135
M35	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	60.93	3.27	33.85	620	0.41	199	78
M36	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	59.04	4.95	33.57	748	0.40	85	46
M37	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	61.37	3.02	33.28	479	0.40	146	38
M38	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	59.72	4.47	33.28	685	0.27	355	155
M39	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	60.67	4.92	33.94	521	0.37	177	74
M39 - 1	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	60.35	4.03	33.51	492	0.41	383	109
M41	上脉群，11 号矿体	方铅矿矿石	61.03	2.94	33.06	530	0.36	408	120
M42	上脉群，11 号矿体	方铅矿矿石	61.24	3.58	33.99	565	0.42	173	39
M43	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	62.35	2.73	33.17	630	0.44	262	142

注：Zn、Fe、S、Cd 用化学方法分析，单位：%，其他用 ICP-MS 分析，单位：10^{-6}。

银：Ag 在闪锌矿中含量很高（表 8-13），西段平均 455×10^{-6}，中段平均 1073×10^{-6}，东段平均 1626×10^{-6}，比中国的大多数铅锌矿床中闪锌矿的 Ag 含量（$<600\times10^{-6}$，Zhang，1987）高得多。闪锌矿中 Ag 含量从西向东的明显增高，与矿石中 Ag 含量的变化及从西向东银矿物的增多是一致的。从显微镜下观察发现，部分银矿物存在于闪锌矿中，银矿物颗粒直径一般小于 0.1mm。因此，闪锌矿很难提纯到 100%，导致中 - 东段闪锌矿 Ag 含量升高。

图 8-16 表示闪锌矿中 Zn 与 Ag、Cd、In、Ga 的关系，显示出从西段的 8 号矿体到东段的 11 号矿体，Ag、Cd、Ga 含量增高而 In 含量降低。当将这些元素与 Zn 一起考虑时，Ag、Cd、Ga 与 Zn 呈正消长关系（图 8-16a，b，d），而 In 与 Zn 呈负消长关系（图 8-16c）。Ag、Cd、In、Ga 与 Fe 的变化关系不同于它们与 Zn 的变化关系，两者刚好相反。如图 8-17 所

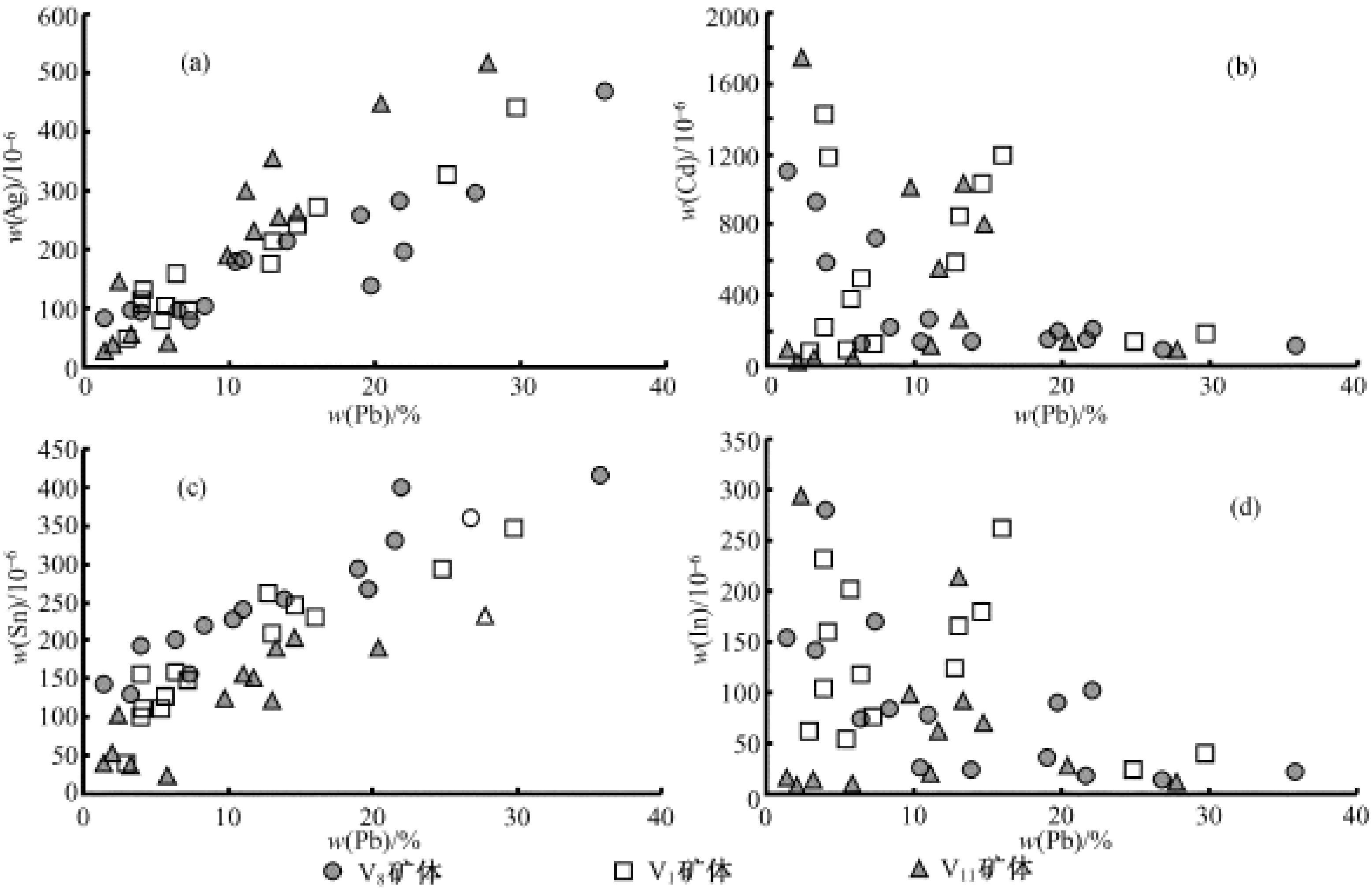


图 8-16　孟恩陶勒盖矿床矿石中铟等微量元素与铅的关系

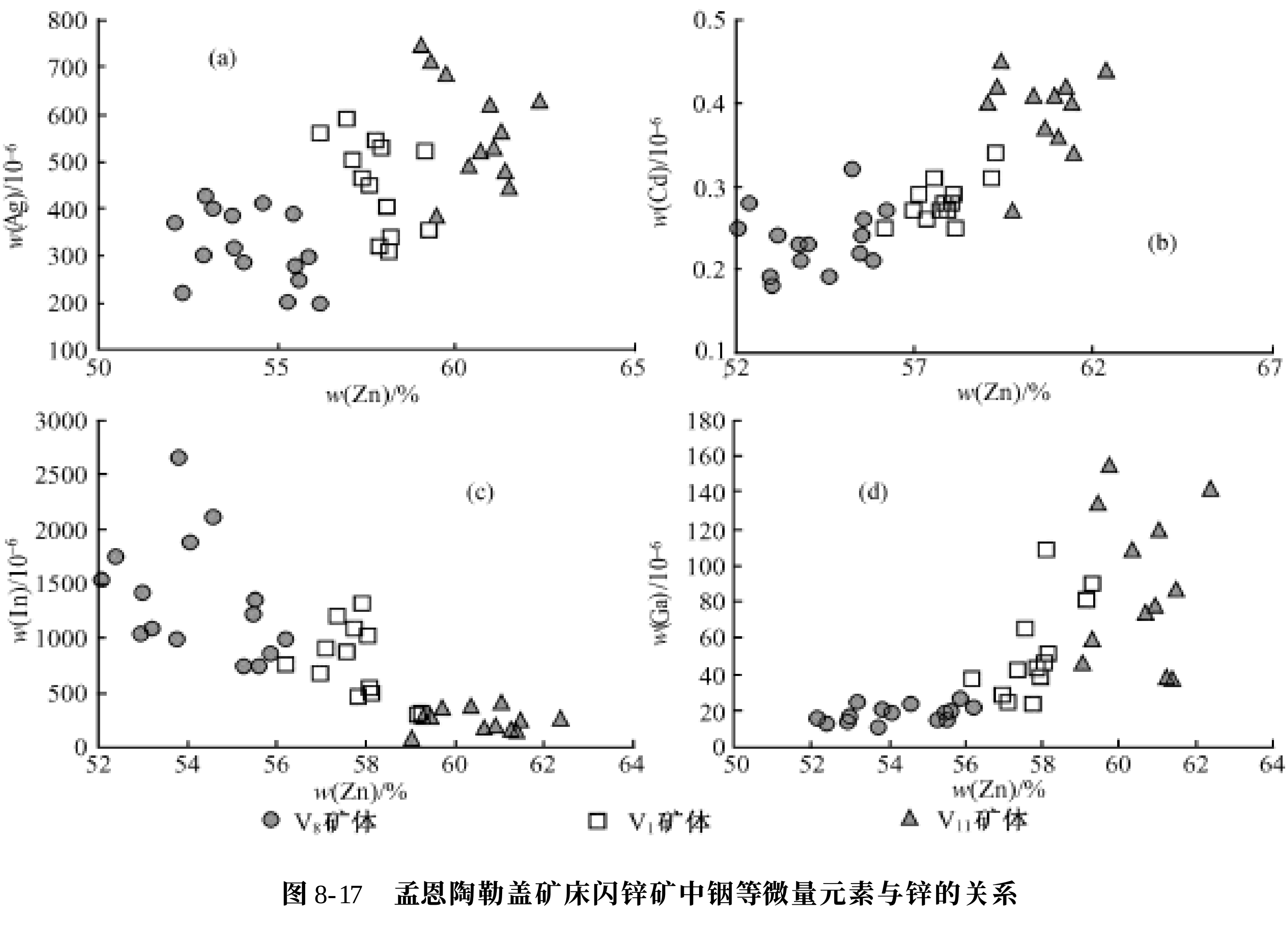


图 8-17　孟恩陶勒盖矿床闪锌矿中铟等微量元素与锌的关系

示，Ag、Cd、Ga 与 Fe 呈负消长关系，而 In 与 Fe 呈正消长关系。这种变化关系意味着，在闪锌矿中，Ag、Cd、Ga 三种元素可能替代 Fe，而 In 可能替代 Zn。Johan（1988）认为，In 和 Ge 以元素对形式替代闪锌矿中的铜，可是，孟恩陶勒盖矿床的闪锌矿 Ge 含量低于检出限，是否是以 In 与 Ga 元素对替代闪锌矿中的铜或 Zn，这是需要进一步研究的。它们从西向东的含量变化说明，Ag、Cd、Ga 趋向于在较低温度时大量进入闪锌矿，而 In 趋向于在高温时进入闪锌矿。这与高温矿床中贫 Ga 富 In 的现象是一致的（Zhang et al，1998）。

3. 方铅矿中的元素变化特点

如表 8-14 所示，方铅矿中 Pb 和 S 含量处于正常范围内。In 和 Ga 在闪锌矿中储量很高，在方铅矿中含量却很低，In 为（2～15）$\times 10^{-6}$，Ga 为（1～16）$\times 10^{-6}$。据部分样品分析结果，方铅矿 Cd 含量为 300～650$\times 10^{-6}$。这也验证了铟很少进入方铅矿的结论。

表 8-14　方铅矿中的主要和微量元素含量

样品号	采样位置	矿石类型	Pb	S	Ag	Sn	In	Ga
M2	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	85.95	13.53	2360	2015	12	2
M3	下脉群，8 号矿体	铅锌矿石	86.07	13.18	2054	2327	10	4
M4	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	85.72	13.72	1580	2100	8	1
M5	下脉群，8 号矿体	铅锌矿石	85.25	13.39	1644	1683	11	1
M6	下脉群，8 号矿体	闪锌矿矿石	85.61	13.41	2374	1700	7	2
M7	下脉群，8 号矿体	铅锌矿石	85.55	13.37	4365	1350	14	3
M8	下脉群，8 号矿体	闪锌矿矿石	85.28	13.42	2920	2145	9	3
M9	下脉群，8 号矿体	铅锌矿石	85.43	13.64	2860	1655	7	2
M12	下脉群，8 号矿体	铅锌矿石	85.71	13.68	2285	2010	11	4
M13	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	85.39	13.54	3245	2200	15	5
M14	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	85.60	13.41	2960	2640	9	3
M15	下脉群，8 号矿体	闪锌矿矿石	85.09	13.19	3490	2785	6	3
M16	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	85.18	13.33	2360	1780	14	4
M17	下脉群，8 号矿体	方铅矿矿石	85.26	13.52	2157	1461	9	2
M20	下脉群，8 号矿体	闪锌矿矿石	85.68	13.31	1978	2063	11	6
M21	中脉群，1 号矿体	闪锌矿矿石	85.37	13.55	2005	1940	6	5
M21	中脉群，1 号矿体	闪锌矿矿石	85.84	13.35	4995	1396	8	4
M22	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	86.02	13.29	2195	2305	4	6
M23	中脉群，1 号矿体	闪锌矿矿石	86.11	13.48	1935	1536	6	9
M24	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	85.78	13.73	5726	2051	5	7
M25	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	85.65	13.27	4846	1931	7	10
M26	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	86.09	13.04	3402	954	9	7
M27	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	86.11	13.15	2644	858	3	4
M28	中脉群，1 号矿体	闪锌矿矿石	86.06	13.83	2790	1080	3	8
M29	中脉群，1 号矿体	方铅矿矿石	86.37	13.09	3450	975	4	12
M30	中脉群，1 号矿体	方铅矿矿石	86.01	13.66	2106	1178	6	9
M31	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	85.99	13.40	3671	1000	5	5
M31 - 2	中脉群，1 号矿体	铅锌矿石	86.22	13.23	3060	1022	6	5
M32	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	85.91	13.61	2970	1070	1	3
M33	上脉群，11 号矿体	闪锌矿矿石	85.86	13.27	3310	953	2	11
M34	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	85.37	13.99	3980	910	4	13
M35	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	86.00	13.75	4528	843	3	16
M36	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	85.44	13.40	3450	820	5	14
M37	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	85.72	13.57	3145	880	2	9
M38	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	85.98	13.18	2695	900	3	10
M39	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	85.79	13.28	2866	1105	3	7
M39 - 1	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	86.01	13.34	1790	696	5	10
M41	上脉群，11 号矿体	方铅矿矿石	86.15	13.66	3288	929	2	9
M42	上脉群，11 号矿体	方铅矿矿石	85.92	13.70	2000	735	4	15
M43	上脉群，11 号矿体	铅锌矿石	85.58	13.36	1885	915	6	13

注：Pb、S 用化学方法分析，单位：%，其它用 ICP - MS 分析，单位：10^{-6}。

方铅矿中 Ag 含量为（1580～4995）$\times10^{-6}$，其中西段为（1580～4365）$\times10^{-6}$，中段为（1935～4995）$\times10^{-6}$，东段为（1885～4528）$\times10^{-6}$，与中国其他一些矽卡岩型铅锌矿床方铅矿中的银含量（(1000～5000）$\times10^{-6}$，Zhang，1987）基本一致。因此，该矿床相当一部分 Ag 存在于方铅矿中。

与其它铅锌矿床不同的是，孟恩陶勒盖矿床的方铅矿 Sn 含量为（735～2785）$\times10^{-6}$，这比一般铅锌矿床中方铅矿的含 Sn（$<300\times10^{-6}$，Zhang，1987）量高得多。从西段到东段，方铅矿中 Sn 的含量明显降低，西段为（1655～2785）$\times10^{-6}$，中段为（975～2305）$\times10^{-6}$，东段为（735～1178）$\times10^{-6}$。说明进入方铅矿中的 Sn 随着温度的降低而减少。

（三）成矿物质来源及矿床成因

1. 铟的背景含量

如表 8-11 所示，孟恩陶勒盖矿区花岗岩含有很高的铟，除去 2 个蚀变花岗岩外，其余 9 个新鲜花岗岩样品含铟为（3～7）$\times10^{-6}$，平均 4.6×10^{-6}，比地壳克拉克值（0.1×10^{-6}）高出了 46 倍。燕山期花岗岩 2 个样品含铟分别为 0.5×10^{-6}和 0.9×10^{-6}，也比克拉克值高出 5～9 倍，但明显低于海西期花岗岩。

岩石中铟的高含量有两种解释，其一由矿化引起，即含铟流体在矿化过程中铟扩散所造成，这种情况下，岩石中铟的分布应该极不均匀，而孟恩陶勒盖矿区的花岗岩含铟是较均匀的；其二为该地区具有高的铟背景含量，大厂矿田也存在这种情况。这对铟的富集成矿是有利的。刘英俊等（1984）认为铟在地壳中的分布是不均匀的，可以划分出铟的地球化学省。因此，我们认为，区域上花岗岩富铟是其本身所固有的。需要说明的是，虽然花岗岩围岩含很高的铟，但矿床中的铟并不一定就来自花岗岩，这一点我们将在后文讨论到。

2. 铅同位素组成及铅的来源

我们从孟恩花岗岩体的两类花岗岩（黑云母斜长花岗岩和白云母斜长花岗岩）各选择了 3 个样品，这些岩石采自矿区远离矿体部位，显微镜鉴定证实岩石新鲜未蚀变。将岩石破碎至 0.2～0.3mm，在体视显微镜下手工挑选出斜长石。为了查明杜尔基富钾黑云母花岗岩与矿床的关系，我们也选择了 3 个样品，以同样的方法从中挑选出正长石。长石样品经 X 射线检验，纯度为 95%～98%，其中有少量石英，可以满足铅同位素组成分析要求。同时对孟恩岩体的黑云母斜长花岗岩和白云母斜长花岗岩及杜尔基燕山期花岗岩各选取 1 个全岩样品。

13 个方铅矿样品中 8 个样品采自主矿段中脉群和上脉群不同矿体的不同矿石类型，4 个样品采自白查干矿段的铅锌矿石，样品经严格提纯，纯度达到了 99%。样品在中国科学院地质研究所 VG - 354 型质谱仪上完成铅同位素组成测定，其余 8 个样品在宜昌地质矿产研究所 VG - 261 质谱仪上完成测试。分析结果见图 8-18。

（1）海西期花岗岩的铅同位素组成。黑云母斜长花岗岩和白云母斜长花岗岩虽然是不同期次侵入的产物，但二者具有完全相同的铅同位素组成，长石铅同位素组成明显低于全岩铅同位素组成，6 个斜长石样品的$^{206}Pb/^{204}Pb$ 为 18.460～18.605，$^{207}Pb/^{204}Pb$ 为 15.514～15.567，$^{208}Pb/^{204}Pb$ 为 38.003～38.395，2 个全岩样品的$^{206}Pb/^{204}Pb$ 为 19.197～19.309，$^{207}Pb/^{204}Pb$为 15.575～15.588，$^{208}Pb/^{204}Pb$ 为 38.453～38.462。一般来说，全岩铅同位素组

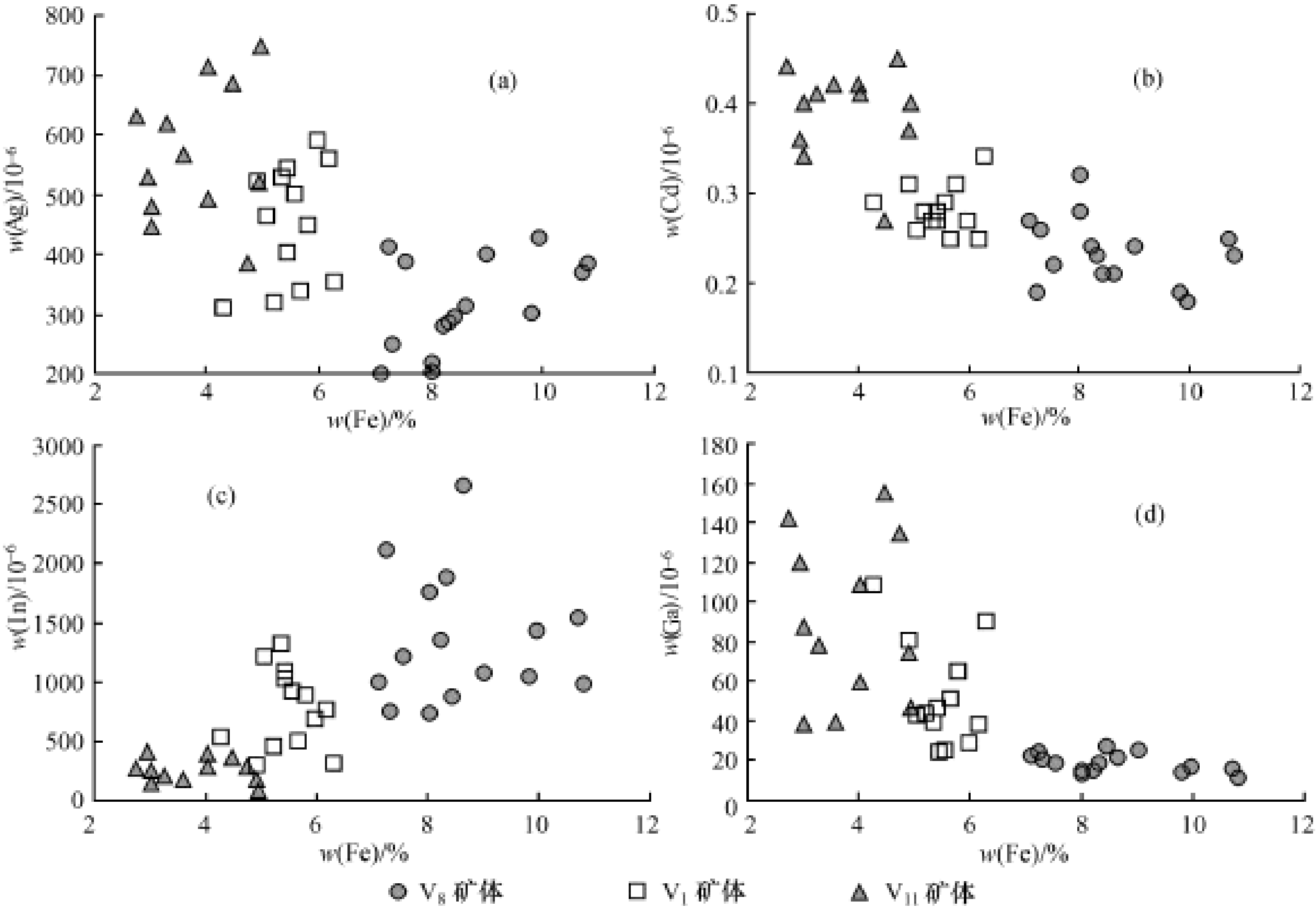


图 8-18　孟恩陶勒盖矿床闪锌矿中铁与铟等微量元素的关系

成的增高是由于放射性元素衰变产生的放射性成因铅所致。长石铅同位素组成的一致性可能预示着两类花岗岩是同源岩浆分异不同期次侵入的产物。

孟恩花岗岩研究程度较低，目前还未见及有关该岩体成因的报道。在 Zartman 等 (1981) 的铅演化图（图 8-18）中，长石样品分布集中，位于造山带铅演化线下方，说明海西期花岗岩铅具有一定的幔源成分，但受到了地壳组分的混染。

(2) 燕山期花岗岩的铅同位素组成。燕山期花岗岩体位于矿区西部外围，距矿区 15km，称为杜尔基花岗岩岩体。与孟恩花岗岩不同，杜尔基岩体以黑云母钾长花岗岩为主，长石以正长石为主，K_2O 含量明显大于 Na_2O 含量，岩石中成矿元素含量与孟恩花岗岩接近，但铅主要存在于正长石中（正长石含 Pb 一般在 50×10^{-6}～130×10^{-6}），有趣的是，正长石蚀变后，Pb 含量都有不同程度的降低，蚀变越强，降低的幅度越大。

一般来说，位于 15km 以外的花岗岩提供成矿物质的可能性不大。但是该矿床控矿断层西部被掩埋，是否与燕山期岩体相通不得而知。因此，我们选择了 4 个岩石样品分析了 3 个正长石和 1 个全岩样品的铅同位素组成。3 个长石样品具有比全岩低得多的铅同位素比值，$^{206}Pb/^{204}Pb$ 为 18.679～18.742，$^{207}Pb/^{204}Pb$ 为 15.514～15.588，$^{208}Pb/^{204}Pb$ 为 38.712～38.905，无论是长石还是全岩，铅同位素比值都略高于孟恩海西期花岗岩，但从整体来看，它们具有类似的同位素组成（图 8-18）。

(3) 矿石铅同位素组成及铅的来源。13 个方铅矿样品具有非常均一的铅同位素组成，$^{206}Pb/^{204}Pb$ 为 18.131～18.308，极差为 0.177，$^{207}Pb/^{204}Pb$ 为 15.421～15.564，极差为 0.143，$^{208}Pb/^{204}Pb$ 为 37.710～38.116，极差为 0.406。从图 8-18 可以看出，所有方铅矿样品都位

于上地幔铅演化线的端点附近，具有地幔铅同位素组成特点。

矿石铅同位素组成与花岗岩长石铅同位素组成对比可以发现，方铅矿三组铅同位素比值明显低于海西期和燕山期花岗岩长石的铅同位素组成。经 ICP - MS 分析，长石中未检测出 U、Th，说明长石形成后铅同位素组成并未受放射成因铅的影响，可以代表长石结晶时岩浆的铅同位素组成。由此不难看出，矿石铅既不是由海西期酸性岩浆提供的，也不是由远离矿体的燕山期岩浆提供的。在地质上，以下几点也不支持孟恩岩岗岩浆提供铅：①矿体由花岗岩基中心部位的断裂控制，成矿明显晚于赋矿主岩的成岩时代；②岩浆热液矿体一般位于岩体靠顶部边缘部位或接触带部位甚至进入围岩中，岩体中心部位很难形成同期热液矿床；③形成铅锌多金属矿床的岩浆岩绝大多数为小岩体，而孟恩岩体出露面积达 $400km^2$ 以上。

王秀璋等（1992）、张乾（1996）曾认为产于岩浆岩体内部的矿床有可能是岩浆岩经后期改造形成的。那么，孟恩陶勒盖矿床是否就是这种改造型矿床。形成岩浆岩型改造矿床的前提条件是成矿物质来自已固结的岩浆岩，一般通过淋滤溶解等方式进入成矿流体。在淋滤条件下，放射成因铅最易进入溶液（Andraw et al.，1990），林尔为等（1985）的实验研究结果显示，岩石中淋滤出来的铅比全岩本身具有更高的铅同位素比值。由此判断，该矿床的铅也不是由成岩后的花岗岩所提供。从花岗岩蚀变后铅含量的明显增高（表 8-11）可以推测，成矿流体带来的铅进入了矿体附近的花岗岩。

从方铅矿在图 8-18 中位于上地幔铅演化线附近的分布特点判断，矿石铅有来自上地幔的可能。矿区存在不同期次的煌斑岩脉、辉绿岩脉和闪长岩脉，有些切割矿体，说明其形成晚于矿体的形成，有些略早于或与矿体同时形成（被矿化），这些岩脉的存在说明，海西期孟恩花岗岩形成之后，矿区发生过幔源岩浆活动，大规模的幔源岩浆岩可能在深部，为该矿床的形成提供了成矿物质。

3．稳定同位素组成

(1) 硫同位素组成　孟恩陶勒盖矿床具有均一的硫同位素组成，黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和黄铁矿，都具有完全一致的硫同位素组成，$\delta^{34}S$ 值在 - 2‰～ + 2‰之间。由矿物对硫同位素组成计算出的成矿温度与实测的矿物流体包裹体均一温度一致。

(2) 成矿流体的 H、O 同位素组成，矿石中石英和闪锌矿的 δD 值分布于 - 44‰～ - 65‰之间，西段矿体成矿流体的 $\delta^{18}O$ 值为 6.3‰～10.1‰，东段为 4.9‰～7.4‰。说明成矿流体的来源以岩浆流体为主。

4．微量元素的成因指示

Cakrabarti（1967）研究了微量元素与硫化物矿床成矿的关系，Roberts（1982）认为黄铁矿中的微量元素对矿床成因具有指示意义，Song Xuexin（1984）研究了中国凡口铅锌矿床中微量元素与矿床成因的关系。这些研究表明，微量元素可以反映矿床成因类型、成矿温度的高低等信息。我们利用 Zhang Qian（1987）发表的闪锌矿 Ga - In 图和方铅矿 Pb - Ag 图来判断孟恩陶勒盖矿床的成因类型（图 8-19）。

根据我们对大量硫化物矿床闪锌矿中镓铟关系的研究发现，在同一成因类型硫化物矿床中，无论镓和铟的含量如何，二者之间的关系是固定不变的，即与岩浆活动有关的矿床中，铟含量总是大于镓，在与沉积岩有关的矿床（包括沉积改造型和热水沉积型矿床）中，镓总是大于铟，而与火山作用有关的矿床位于二者之间。在图 8-20 的闪锌矿 Ga - In

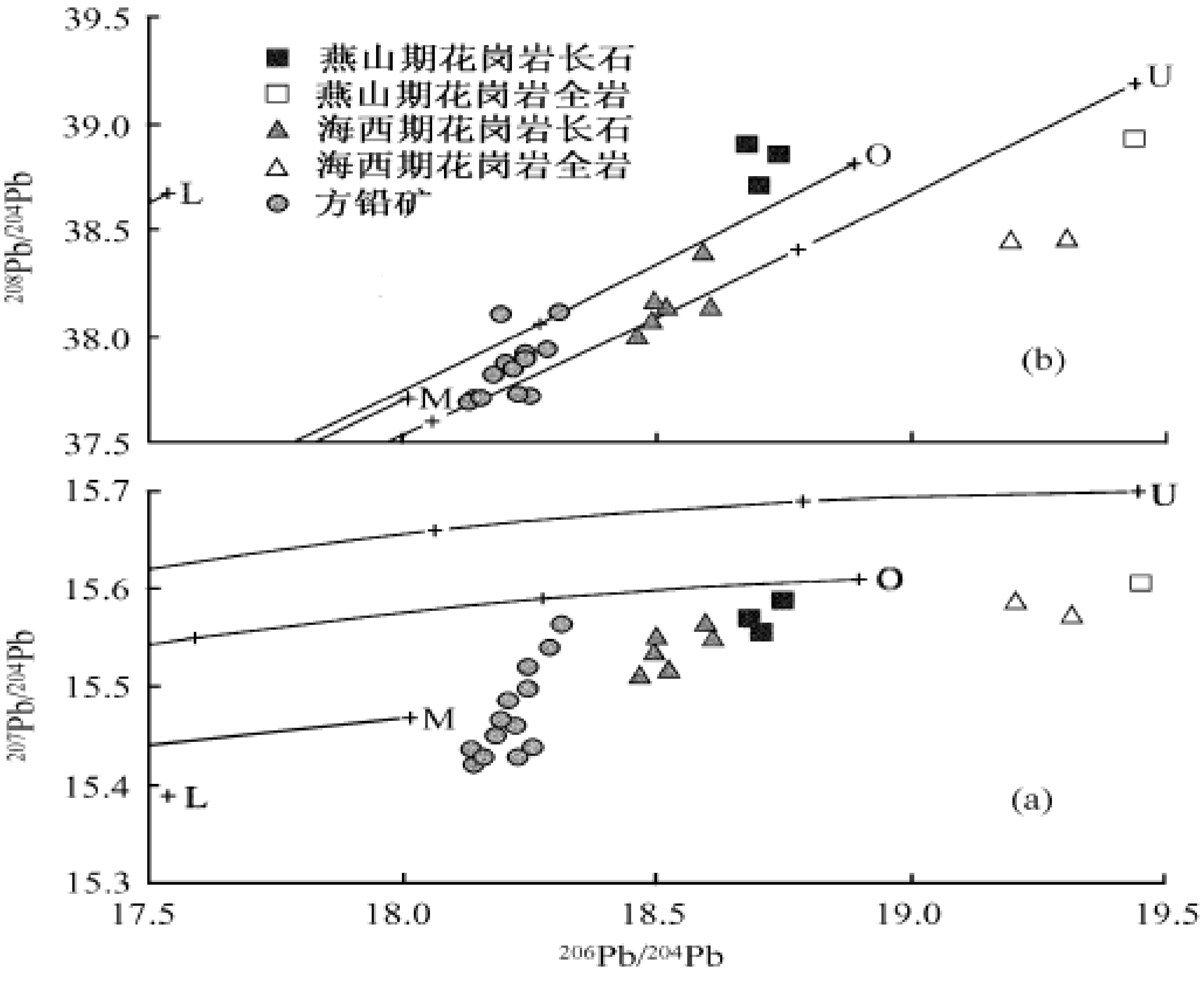


图 8-19　孟恩陶勒盖矿床铅同位素组成

铅演化线据 Zartman 等 (1981)：M—上地幔铅；L—下地壳；O—造山带铅；U—上地壳铅

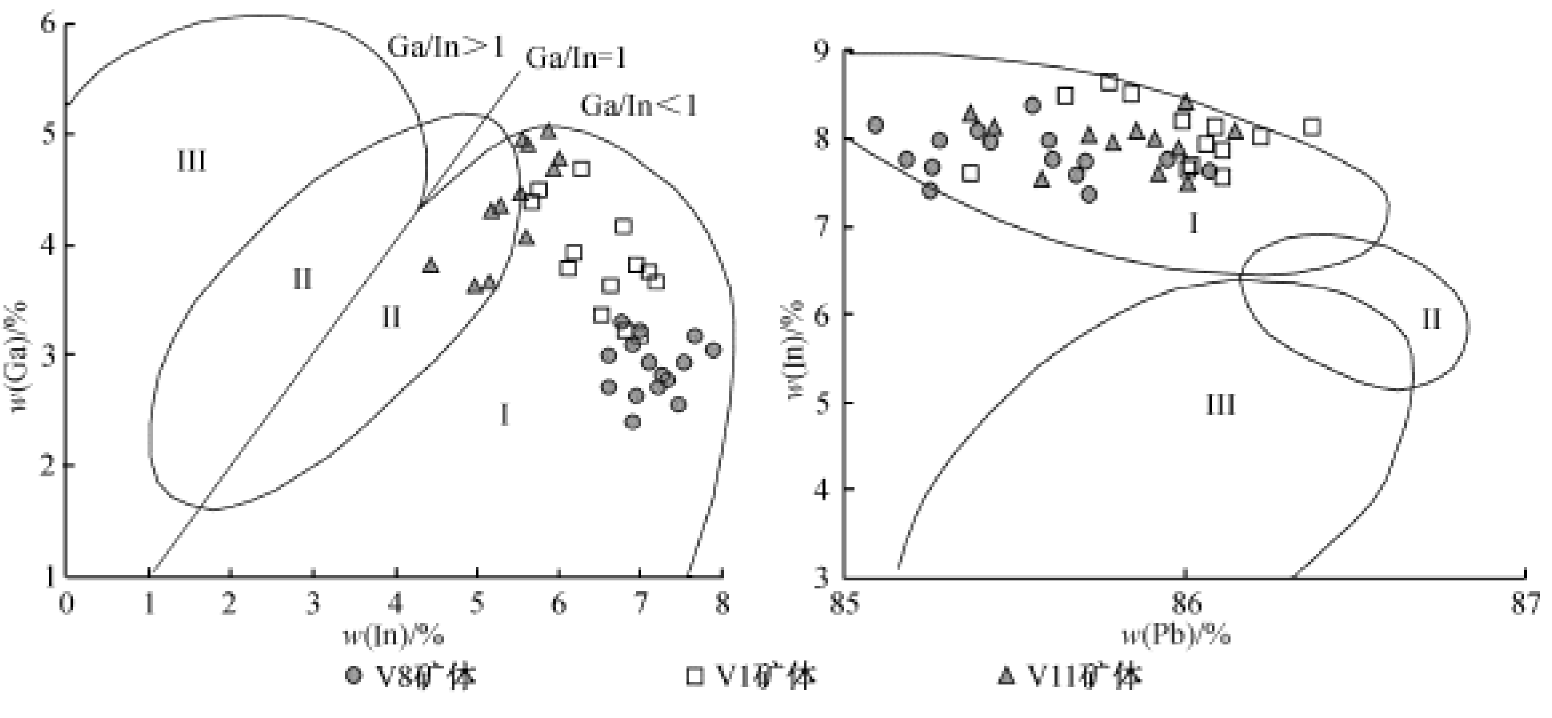


图 8-20　孟恩陶勒盖矿床闪锌矿的 Ga - In 图及方铅矿的 Pb - Ag 图

图和方铅矿 Pb - Ag 图中，可以划分出与岩浆活动有关的矿床、与火山活动有关的矿床和与沉积岩有关的低温热液矿床。孟恩陶勒盖矿床的样品都落入与岩浆活动有关的矿床范围内，这说明该矿床的成因与岩浆作用有关。

本 章 小 结

(1) 铟元素可以形成具有工业价值的共（伴）生矿床。

(2) 铟的分散性虽然很强，但已发现 10 种左右的铟矿物，直到近年铟的矿物还在被发现。我国大厂矿田也有自然铟存在的报道。

(3) 铟的富集成矿具有很强的规律性：① 矿床类型专属性。即构成工业富铟矿床的矿床类型以富锡的硫化物矿床为主，找到富锡的硫化物矿床也就意味着找到了富铟矿床；② 矿物类型专属性，在富铟矿床中，80％以上的铟都富集在闪锌矿中。正是由于这一原因，才使得铟的开发不需单独建设矿山，创造出更大的经济效益；③ 我国的富铟矿床具有地区性集中分布的特点，即主要分布在华北地台北缘和扬子地台南 - 西南缘，这两个地区的富铟矿床中铟资源量可达大型甚至超大型规模，有可能发展成为两个富铟矿床密集区；④ 富铟矿床都产于具有高铟区域背景含量的地区。

(4) 铟主要富集在较高成矿温度的矿床中，但并非所有高温矿床都富铟。铟的成矿机制中重要的两点是：① 在铟的迁移过程中，与锡有重要关系，而在沉淀过程中，大量进入具有四面体晶体结构的矿物中；② 富铟矿床最主要的成因类型有两处，其一为热水沉积型 - 后期岩浆热液叠加型锡石硫化物矿床，其二为与岩浆活动关系密切的脉状含锡 - 硫化物矿床。

(5) 从现有的资料来看，构成富铟矿床至少要具备以下两个条件：① 锡石硫化物矿床或含锡铅锌矿床的存在；② 闪锌矿大量堆积。

第九章　镓的地球化学、矿物学和富集规律

门捷列夫 1869 年在研究元素周期表时，发现在第三周期铝的下方，第四周期第三族水平方向上，锌和锗之间缺少一个元素，他预计还存在另一个元素未被发现，当时就将这个未发现的元素取名为“类铝”。6 年之后的 1875 年，在分析闪锌矿时这一元素被发现并被命名为“镓”(Gallium)。

镓是分散元素中最为特殊的一员。它具有特殊的物理性质和特殊的地球化学性质；分散元素家族中，镓的丰度最高，但它的独立矿物数最少；它既广泛分散于各类岩石中，又能在某些类型的矿床中形成工业富集，因而其富集具有很强的规律性。

第一节　镓的地球化学性质

一、镓的物理性质及用途

金属镓呈银白色，质软，在与人体相当的温度（37℃）下便熔化成液体。镓的熔点低但沸点很高，是液态范围最大的金属，其熔点为 29.78℃，沸点为 2403℃，29.6℃时密度为 5.904g/cm^3。

常温下，镓在空气中很稳定，因为其表面会形成一层薄氧化膜，即使在达到红热程度时也会与空气隔绝而不会被氧化。

镓特殊的物理性质，使其成为一种性能优良的电子材料。以 GaAs、GaP、GaSb 为主的镓系化合物半导体是电子工业的基础材料，在光电子学领域和微波通讯领域应用极为广泛，主要用于发光二极管、激光二极管、光探测器、太阳能电池、高速和超高速集成电路、可视显示设备及微波固态器件。镓在冶金、化工、医学等方面也有不少应用。近十年来，随着工业发展尤其是高新技术的发展，镓的应用拓展了许多新的用途，计算机、液晶-等离子电视和航天技术是新兴起的三大应用领域。在发展和需求的推动下，镓的应用研究非常活跃，10 年来全世界发表镓应用技术的实验研究论文数千篇，一些新型技术和材料在不断涌现，全世界对镓的需求量也在不断增长。20 世纪 90 年代初全世界镓的年消费量约为 60～70t，2000 年时已超过了 100t，并且还在不断增长，其中 90%以上用于制造镓化合物半导体材料。因此，镓被誉为“电子工业的食粮”。

我国对镓的应用研究早在 20 世纪 50 年代就已开始，但由于受工业发展的限制，直到 90 年代，国内镓消费量很小，这样一个镓资源大国镓的年消费量仅为数吨，生产的镓 90%出口到国际市场。从 20 世纪 90 年代后期开始，国内镓消费量开始增长。随着国内高新技术、航天技术等迅速发展，镓的需求量还会快速增长。因此，开展我国镓资源及镓应用的战略研究是非常必要的。

二、镓的地球化学性质

(一) 镓的地球化学参数

镓位于元素周期表第四周期第三族中，在其四周的元素中，上方为铝，下方为铟，左为锌，右为锗。其原子序数为31，原子量为69.72。

镓有两个稳定同位素，即^{69}Ga和^{71}Ga，它们在自然界中的相对丰度为^{69}Ga = 60.5%，^{71}Ga = 39.5%。镓同位素是否也像其它元素的同位素组成一样具有地质意义，目前还没有详细的研究。

表9-1和表9-2列出了镓的地球化学参数及镓与某些性质相近元素地球化学参数的对比。在元素地球化学分类中，戈尔德施密特将镓划归亲铜元素，查氏分类中将镓划归硫化

表9-1 镓的地球化学参数

元素	原子序数	原子量	原子体积 $cm^3 \cdot mol^{-1}$	原子密度 $g \cdot cm^{-3}$	熔点 ℃	沸点 ℃	电子构型	电负性	地壳丰度 10^{-6}
Ga	31	69.72	11.8	5.904	29.78	2403	$4s^2 4p^1$	1.6	15

电价	原子半径 (12配位，nm)	共价半径 nm	离子半径 (6配位，nm)	电离势 eV	还原电位/V	离子电位	EK值
+1，+2，+3	0.1221	0.126	0.081 (+1) 0.062 (+3)	6	$Ga^{3+} \rightarrow Ga$，-0.560	4.84 (+3)	5.41 (+3)

(据刘英俊等，1984)

表9-2 镓的主要地球化学参数与相关元素对比

层	亚层	Ga	Al	Fe	Cu	Zn	Ge	In
K	1*s*	2	2	2	2	2	2	2
L	2*s*	2	2	2	2	2	2	2
	2*p*	6	6	6	6	6	6	6
M	3*s*	2	2	2	2	2	2	2
	3*p*	6	1	6	6	6	6	6
	3*d*	10		6	10	10	10	10
N	4*s*	2		2	1	2	2	2
	4*p*	1					2	6
	4*d*							10
O	5*s*							2
	5*p*							1

物矿床典型元素族，费氏将其划归金属元素场。综合起来，几种分类的共同之处都在于说明镓以亲铜元素的身份成为硫化物矿床中富集的典型金属元素。这是由镓的地球化学性质所决定的。镓在6配位时的离子半径与硫化物矿床中常见Zn、Sn、Cu、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Sb等元素的离子半径接近(表9-3)，尤其是镓的电子构型与Zn类似，与Pb^{2+}不仅配位数

表 9-3　镓与相关元素的离子半径对比表

离子类型	Ga^{3+}	Sn^{4+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Sb^{3+}	Cd^{2+}	In^{3+}	Ge^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
离子半径/ nm	0.062	0.071	0.074	0.124	0.072	0.072	0.076	0.097	0.081	0.093	0.064	0.051
配位数	6	6	6	8	6	6	6	6	6	6	6	6

不同而且离子半径差别也很大。因此，镓在自然界通常能够进入 Zn 和 Fe 组成的矿物，而在 Pb 矿物中含量很低。另一方面，Ga^{3+} 离子半径与 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子相近，其正 3 价电子都分布在最外部电子层上，因此最早时镓有“类铝”的说法。镓的这一特性又决定了其地球化学性质的另一面，即镓在氧化条件下地球化学性质与铝和铁尤其是与铝相似，具有强的亲石（亲氧）性质。这是镓与其它分散元素明显不同的特点，这也使得镓更广泛地参与到各种地质作用中去。

（二）镓的丰度

目前大家比较公认的镓的地壳丰度为 15×10^{-6}，刘英俊等（1984）也推荐这一数值。关于镓的丰度，随着分析方法的提高其可靠性也在不断提高。克拉克和华盛顿（1924）确定的值为 $n\times10^{-5}$，费尔斯曼（1933—1939）的数值为 1×10^{-5}，戈尔德施密特（1937）、维尔纳茨基（1949）、泰勒（1964）给出的数值均为 15×10^{-6}，维尔纳茨基（1962）给出了 19×10^{-6}的地壳丰度。泰勒（1980，1982）给出的大洋地壳和大陆地壳镓的克拉克值分别为 17×10^{-6}和 18×10^{-6}。黎彤（1985）给出的地壳丰度为 15×10^{-6}，1997 年给出的中国大陆岩石圈镓的丰度为 14.1×10^{-6}。

以上不同学者给出的数据以 15×10^{-6}居多，这一数值可以作为地壳镓的克拉克值。相比较而言，镓在地壳中的含量是相当高的，比其他分散元素的地壳含量高出 1～2 个数量级，甚至比 W、Sn、Mo、Be、Sb、Hg 等元素的地壳含量高出许多。这是镓在地球化学性质上亲氧（石）性质而与铝相伴随的结果。

据泰勒（1982）的资料，初始地幔镓的丰度为 3×10^{-6}，但是来自地幔的岩石镓含量一般都高于此值。

根据 Cameron（1973）的资料，陨石中镓的含量为 48×10^{-6}。陨石中镓的含量是直接测定的，不同类型的陨石及不同学者测定的结果也有很大的出入。据欧阳自远（1988）的统计，13 个铁陨石含镓为 0.17×10^{-6}～100×10^{-6}，中国南丹铁陨石含镓 81.9×10^{-6}。刘英俊等（1984）统计结果显示，铁陨石含镓 0.2×10^{-6}～96×10^{-6}，石陨石含镓 0.9×10^{-6}～20×10^{-6}。月球物质中含镓一般为 2.4×10^{-6}～6.1×10^{-6}，大致相当于地幔的镓丰度。

（三）镓在岩浆岩中的含量

镓在岩浆岩中的性状具有明显的亲石性而与铝紧密相关，在岩浆结晶过程中类质同象进入含铝硅酸盐造岩矿物中，因此造成镓的分散性质。尽管不同类型的岩浆岩具有不同的镓含量，但镓与铝具有正消长关系，我们对中国 13 个岩体的分析及收集到的各类岩浆岩镓的含量及其与铝的关系如图 9-1 所示。

超基性岩镓的含量明显低于镓的地壳丰度（15×10^{-6}），最高 10×10^{-6}左右，低者仅 1×10^{-6}～2×10^{-6}，碱性岩含镓最高，明显高于地壳镓丰度及其它岩类，中性岩石含镓与地壳丰度接近，酸性岩含镓略高于地壳丰度。从超基性岩→基性岩→中性岩→酸性岩→碱

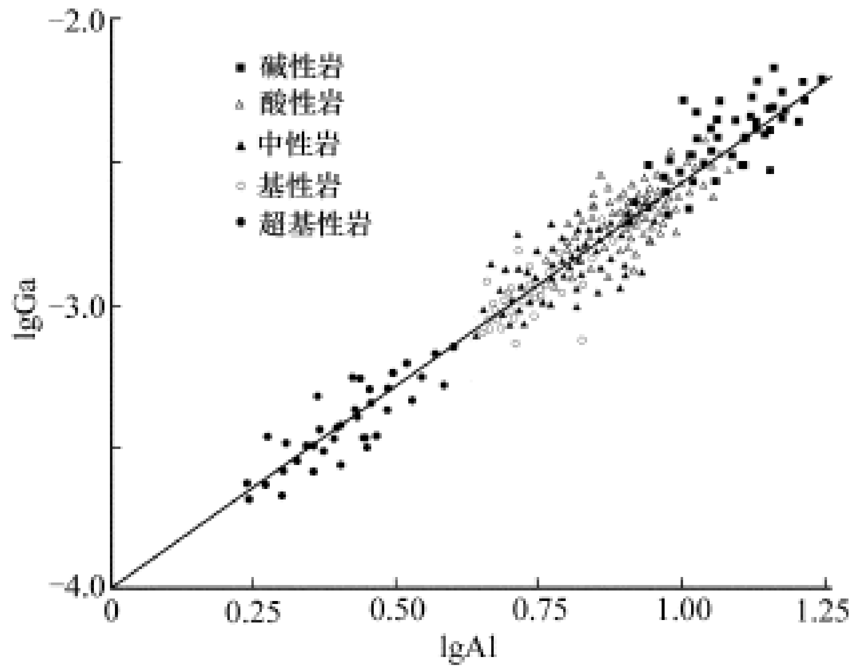


图 9-1　岩浆岩中镓与铝的关系

性岩，镓含量增高且呈现良好的线性分布特点。岩浆岩中镓的含量比其它分散元素如 Ge、In、Tl、Cd 等都要高出很多。

据刘英俊等（1984）研究结果显示，岩浆岩的 Ga/Al 比值的变化是有规律的。由超基性岩、基性岩向酸性岩和碱性岩方向，Ga/Al 比值明显增大（图 9-2）。因此，Ga/Al 比值可作为划分岩浆演化阶段的化学指示剂。

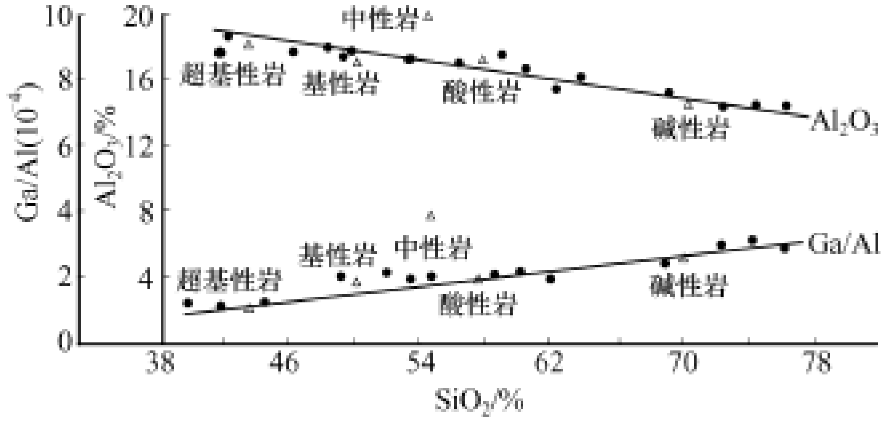


图 9-2　岩浆岩中 Al_2O_3 含量及 Ga/Al 比值随 SiO_2 含量的变化关系

（引自刘英俊等，1984）

岩浆岩中造岩矿物镓含量的一些分析结果见表 9-4，总体来说，在造岩矿物中，斜长石、黑云母和白云母含镓最高，辉石、角闪石、橄榄石和石榴子石镓含量在同一个水平上，都低于 10×10^{-6}。在基性岩、中酸性岩中，斜长石中镓的含量一般高于云母类矿物，因此可以认为，斜长石是最主要的含镓造岩矿物。刘英俊等（1984）研究认为，超基性岩中斜长石含镓为 10×10^{-6}～15×10^{-6}，辉石含镓 3×10^{-6}～5×10^{-6}，角闪石含镓 4×10^{-6}～8×10^{-6}；基性岩中 70%～80%的镓集中在斜长石中（20×10^{-6}～25×10^{-6}）；中酸性岩中斜长石携带了全部镓的 65%～90%，虽然云母矿物含镓相当高，但矿物含量有限，携带镓的总量明显低于长石（表 9-5）。

表 9-4　岩浆岩造岩矿物中镓的含量（$\times 10^{-6}$）

矿物	岩石	产地	样品数	Ga	矿物	岩石	产地	样品数	Ga
斜长石	花岗岩	广东	3	28	辉石	辉石闪长岩	辽宁	3	4
	斜长花岗岩	内蒙古	3	31		辉长岩	云南	1	2
	花岗闪长岩	辽宁	2	33		辉石岩	吉林	1	5
钾长石	钾长花岗岩	内蒙古	4	13	角闪石	花岗岩	辽宁	2	8
	花岗闪长岩	湖南	2	11		辉长岩	辽宁	1	4
	正长岩	云南	3	15	橄榄石	花岗闪长岩	辽宁	3	7
黑云母	花岗岩	广东	5	39		辉长岩	云南	1	1
	花岗闪长岩	广东	4	25		橄榄岩	广东	2	2
	花岗斑岩	广东	3	34	石榴子石	橄榄岩	广东	1	1
白云母	花岗岩	内蒙古	2	29		花岗伟晶岩	广东	2	4
	斜长花岗岩	内蒙古	2	38		榴辉岩	云南	1	2

分析方法：ICP - MS

表 9-5　镓在花岗岩主要造岩矿物中的分配

矿物名称	岩石中矿物含量 %	矿物中镓含量 %	岩石中各矿物含镓的量/ %	各矿物中镓含量所占比例/ %	岩石中镓含量 %
钾长石	32.0	0.0015	0.00048	25.3	0.0019
斜长石	28.0	0.0023	0.00064	33.6	
石　英	34.0	0.0003	0.00010	5.2	
黑云母	4.0	0.0072	0.00029	15.2	

（据刘英俊等，1984）

(四) 镓在热液作用中的地球化学行为

我们在研究与岩浆作用有关的铅锌矿床的过程中，分析了山东香夼矿床的花岗闪长斑岩在矽卡岩化及蚀变过程中的成分变化，其中 Ga、Al_2O_3 和 SiO_2 的含量如表 9-6 所示。可以看出，花岗闪长岩在蚀变过程中，Al_2O_3 和 SiO_2 呈下降趋势，矽卡岩的 Al_2O_3 和 SiO_2 含量最低，而 Ga 含量及 Ga/ Al 比值呈明显的上升趋势，矽卡岩含 Ga 最高，这种变化在图 9-3中更明显地表示出来。但是，我们对几个蚀变矿物 Ga 含量的分析发现，绿泥石和绿帘石含Ga明显高于其他矽卡岩矿物，含量在50×10^{-6}～77×10^{-6}之间，而辉石和石榴子石

表 9-6　山东香夼铅锌矿床花岗闪长斑岩在蚀变过程中 Ga、Al_2O_3、SiO_2 的含量变化

岩石序号	岩石类型	样品数	Ga/ 10^{-6}	Al_2O_3/ %	SiO_2/ %	Ga/ Al/ 10^{-4}
1	花岗闪长斑岩	4	16	14.95	65.63	2.0
2	绢云母化花岗闪长斑岩	3	13	13.65	60.74	1.8
3	硅化花岗闪长斑岩	3	15	12.98	67.12	2.2
4	钾化花岗闪长斑岩	5	18	13.44	62.01	2.5
5	矽卡岩化花岗闪长斑岩	3	21	13.67	63.40	2.9
6	绿帘石矽卡岩	5	24	11.02	34.98	4.1
7	绿帘石石榴子石矽卡岩	5	28	9.09	38.1	5.8
	绿泥石	1	71			
	绿帘石	1	53			
	透辉石	1	9			
	石榴子石	1	5			

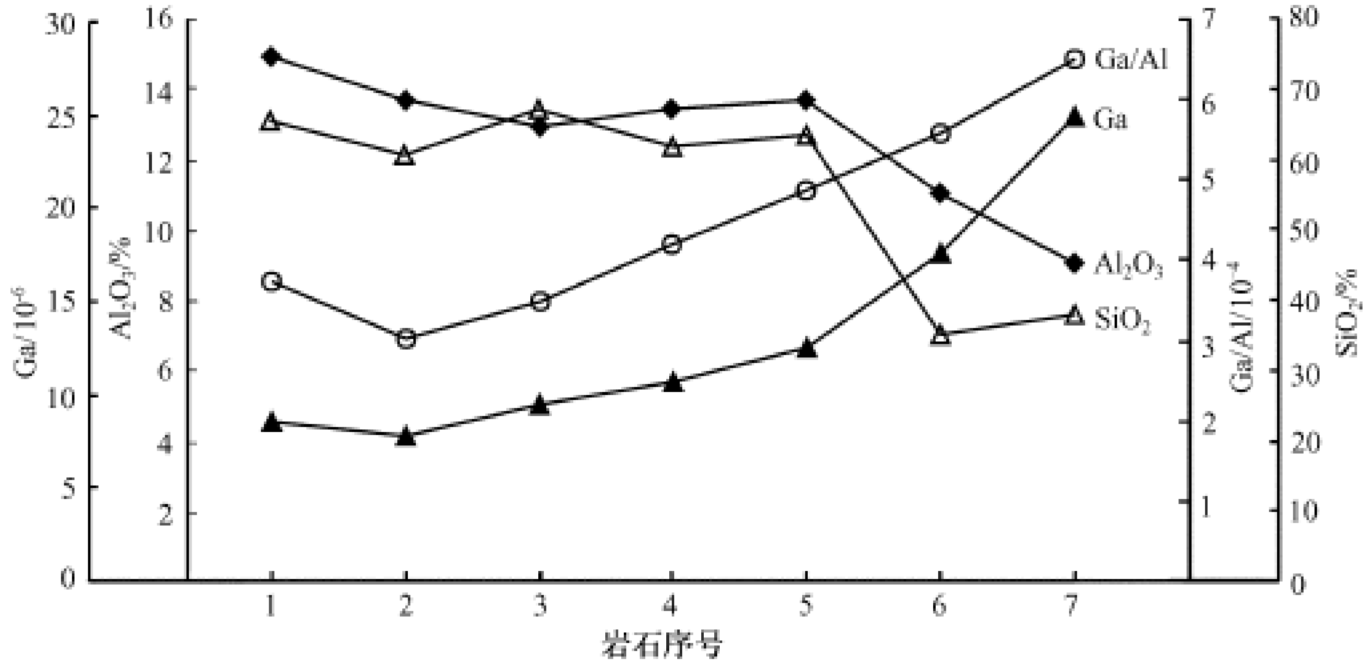


图 9-3　花岗闪长斑岩在蚀变过程中 Ga、Al_2O_3、SiO_2 的变化

(图中岩石序号与表 9-6 同)

含 Ga 仅 $n\times10^{-6}$。在夕卡岩中，绿帘石和绿泥石含量可达 40%左右，可见这两种矿物是夕卡岩中主要的载 Ga 矿物。这说明，在岩浆岩蚀变及夕卡岩化过程中，Ga 仍然与 Al 和/或 Fe 紧密伴随，并没有大量进入流体相，这也从矿石含 Ga 很低（10×10^{-6}～15×10^{-6}）得到证实。

刘英俊等（1984）对花岗岩在云英岩化和苏州碱质花岗岩在钾质和钠质蚀变过程中 Ga 的变化的研究也得出了与上述结果类似的结论。沉积岩和变质岩以及其它类型的岩浆岩蚀变过程中 Ga 的变化还未见到十分系统的研究。

上述蚀变都属于高温热液蚀变。大多数情况下，低温蚀变由于蚀变带不甚发育，蚀变分带不明显，研究资料还较少。与高温蚀变结果不同的是，尤其是在某些低温热液型铅锌矿床中，Ga 明显得到了富集，如我国广东凡口、大宝山，贵州牛角塘、杉树林，湖南渔塘等铅锌矿床矿石含 Ga 最高可达 50×10^{-6}～100×10^{-6}。一个十分明显的现象就是产于沉积岩中的铅锌矿床，Ga 含量明显高于与岩浆活动有关的铅锌矿床。

与岩石中 Ga 的地球化学行为不同的是，岩石中的 Ga 与 Al 表现出亲密关系，而 Ga 进入成矿热液后其地球化学性质表现为亲硫（铜），可以大量富集在以闪锌矿为主的硫化物矿物中，进而成为人类可以利用的有用金属。这种现象可能与以下几种因素有关：①硫化物矿床矿石中的 Al_2O_3 含量明显低于岩石，一般在 5%～10%以下，有些甚至低于 1%，没有足够的含铝矿物形成可能会使 Ga 另谋出路；②岩石中的 Ga 处于氧化环境，而成矿流体属于强的还原环境，在这两种环境中 Ga 的地球化学性质可能也是不同的；③Ga 的正三价态是最稳定价态，此价态下 Ga 属于 6 配位离子，与闪锌矿中的 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 同属于 6 配位，且闪锌矿是硫化物矿石中最常见和最主要的矿物，Ga 容易进入其中得到富集。

刘英俊等（1984）认为，热液作用中镓也表现为一定程度的亲石性质而在某些铝硅酸盐矿物如绿泥石中存在。表 9-6 的数据也说明了这一点。我们对比研究发现，当硫化物矿床中这类铝硅酸盐矿物大量存在时，硫化物中 Ga 的含量明显降低。

（五）镓在表生过程中的地球化学行为

在热液作用过程中 Ga 具有亲硫（铜）性质而与锌关系密切，但在表生条件下，镓的地球化学行为仍表现为亲石性质而与铝关系密切。最明显的例子就是，富含镓的铅锌矿床氧化带中的锌矿物含镓都很低，氧化铁矿物及粘土矿物含镓则高得多（表 9-7）。这说明在硫化物氧化过程中镓转移到了含铝、铁的氧化物中。目前的研究表明，其它类型的硫化物矿床在氧化过程中，微量的镓也都转入含铝和含铁相。

表 9-7　广东茶洞多金属矿床中闪锌矿和氧化锌矿物镓含量

矿物名称	样品数	氧化程度	$Ga/10^{-6}$
闪锌矿	4	未氧化	118
闪锌矿	1	半氧化	46
菱锌矿	2	氧化产物	2
异极矿	1	氧化产物	3
褐铁矿	2	氧化产物	18
高岭石	1	氧化产物	21
高岭石	1	氧化产物	28

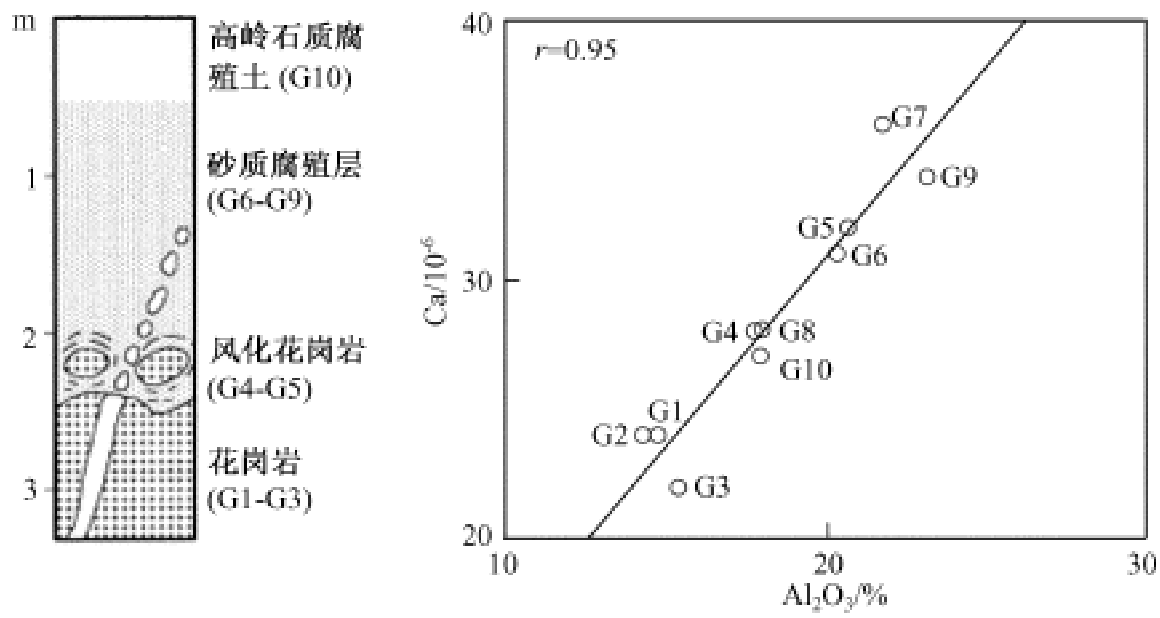


图 9-4　卡麦隆花岗岩风化剖面 Ga 与 Al_2O_3 的关系（Hieronymus 等，2001）

20 世纪 90 年代初，我们曾对花岗岩中的斜长石在风化过程中微量元素的变化做过测定。基岩中的长石以斜长石为主，含量约为 40%～50%，颗粒粗大，大者达 2～3cm。从垂向上，长石的变化顺序为：未风化长石→半风化长石（保持长石晶体外形，仍然坚硬，部分已变为高岭石）→高岭石（块状）→高岭土（松散土状），分析发现，随着风化程度的增高，尽管 Cu、Pb、Zn、Ag 等变化很大（风化程度越高，这些元素含量越低），但 Ga 含量变化不大，基岩中的斜长石含 Ga 为 31×10^{-6}～44×10^{-6}，半风化长石含 Ga 为 34×10^{-6}，块状高岭石含 Ga 17×10^{-6}～28×10^{-6}，即使风化的最终产物高岭土也含有 18×10^{-6}～23×10^{-6}的 Ga。这说明岩石在风化过程中，Ga 与 Al 的紧密关系避免了其流失，使其从一种含铝矿物转移到另一种含铝矿物。同样的结论由 Hieronymus 等（2001）研究卡麦隆花岗岩风化剖面中得出（图 9-4），也就是说，风化过程中 Ga 与 Al 是同步增长的。然而，也有相反的情况存在，如巴西 Tucurui 地区玄武岩风化层及铝土矿层中的 Ga 与 Al_2O_3

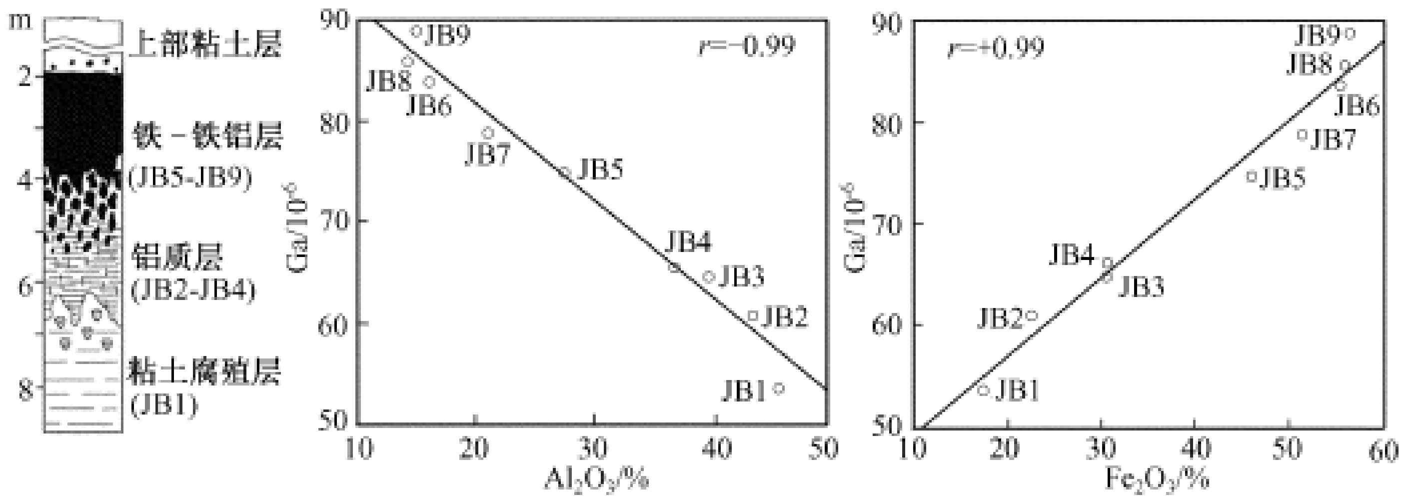


图 9-5　巴西玄武岩风化剖面 Ga 与 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的关系

(据 Hieronymus 等，2001)

呈负相关，而与 Fe_2O_3 呈正相关 (图 9-5)。

沉积岩中的镓随岩性的不同存在较大的差别，板岩、板岩+粘土、砂岩、碳酸盐岩和深海粘土的 Ga 丰度分别被界定为 19×10^{-6}、30×10^{-6}、12×10^{-6}、4×10^{-6}和 20×10^{-6}。El Wakeel 等 (1961) 对现代海底沉积物分析发现，深海红色粘土含 Ga 为 20×10^{-6}，石灰泥浆含 Ga 为 12×10^{-6}，燧石泥浆含 Ga 为 18×10^{-6}，最近 10 年所获得的数据也都与此接近。相对于地壳丰度来说，砂岩和碳酸盐岩尤其后者是贫 Ga 的。具体到某一确定地区的岩石，Ga 含量虽有差别，有时差别还很大，但总体趋势是 Ga 与 Al 紧密相关。沉积岩中的 B、Ga 也可以作为沉积作用的指相标准，如程安进 (1994) 利用 B、Ga 含量和 B/Ga 比值研究了安徽巢县二叠纪地层沉积环境，其 B、Ga 含量及 B/Ga 比值见表 9-8。

表 9-8　安徽巢县二叠纪地层的 B、Ga 含量及比值

地　层	岩　性	样品号	$B/10^{-6}$	$Ga/10^{-6}$	B/Ga	B/Ga (平均)
大隆组	页岩	Gu - 25	120	25.1	4.78	4.78
		Gu - 19	141	25.4	5.55	
		Gu - 16	81.3	16.2	5.02	
		Gu - 15	71.6	20.2	3.54	
		Gu - 12	6.84	6.84	5.07	
龙潭组	页　岩	Gu - 9	98.9	26.3	3.76	4.1
		Gu - 8	145	36.3	3.99	
		Pi - 32	143	31.3	4.57	
银屏组	页　岩	Gu - 1	111	29.5	3.76	4.49
		Pi - 29	145	27.8	5.22	
孤峰组	泥　岩	Pi - 28A	40.3	8.0	5.04	5.62
		Pi - 27	17.6	3.0	5.87	
		Pi - 25	19.1	3.3	5.79	
		Pi - 22	53.7	9.3	5.77	
栖霞组	页　岩	Pi - 14B	45.7	4.5	10.16	10.45
		Pi - 5B	95.5	8.9	10.73	

(据程安进，1994)

沉积过程中，由于镓与铝的密切关系，在铝大量聚集时镓也往往形成工业富集，如沉积铝土矿中的镓具有重要的经济意义，是世界镓的最主要来源。

镓在变质岩中的分布，主要取决于原岩成分和变质程度。原岩贫镓者，变质岩含镓亦低，如低镓的基性 - 超基性岩经变质后，镓含量依然很低；碳酸盐岩变成大理岩，镓含量甚至会降得更低。可以肯定的是，变质过程中镓的变化仍与铝关系密切。分析发现，变晶矿物如斜长石、夕线石、富铝石榴子石、蓝晶石以及角闪石都不同程度含有镓，其中斜长石镓含量可达 30×10^{-6}，仍然是变质岩中主要的含镓矿物。

图 9-6 为滇西不同变质岩残片的 Ga - Al_2O_3 关系图。从图中可以看出，变质岩中的 Ga 不仅与 Al_2O_3 含量呈正相关，而且在同一变质岩残片中，随着变质程度的加深，Ga 含量有降低的趋势。更重要的一点是，利用 Ga - Al_2O_3 关系，可以看出不同变质岩残片之间的关系。仅就图 9-6 来看，苍山、雪龙山和石鼓变质岩具有一致的 Ga - Al_2O_3 变化趋势，而崇山群与高黎贡山群具有一致的 Ga - Al_2O_3 变化趋势。这说明它们可能属于不同的古大陆。

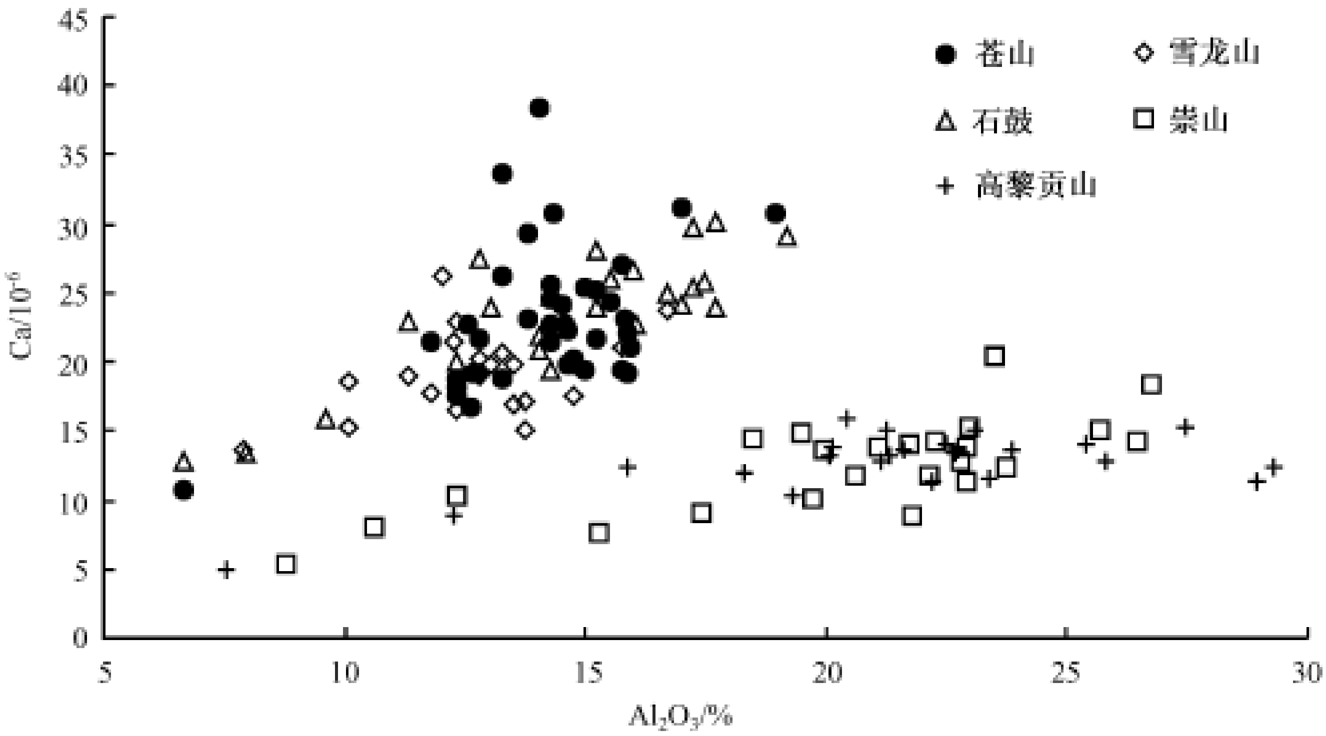


图 9-6 滇西变质岩残片的 Ga - Al_2O_3 关系图

镓在海水中的地球化学行为与铝也是类似的（Orians, et al., 1988），因此可以结合 Al 来判断海水的深度（Measures, et al., 1988, 1992; Shiller, 1998）。世界海水的平均镓含量被确定为 0.05×10^{-9}，近期的研究显示海水中镓的分布是不均匀的。大西洋海水在其近表面含镓较高，向下在 1000m 左右处降低，再往深部又开始升高而后变得稳定，而在有些海盆地底部海水中镓明显富集，在挪威海，从海水表面向深部，镓含量稳定地升高（Shiller, 1998）。

海水中镓最主要的来源是陆地（Bertine, et al., 1971; Shiller, et al., 1996），进入海水的土壤级别粒度的大气尘含镓可达 22×10^{-6}，被认为是海水镓的另一来源（Chester, et al., 1974）。Shiller（1988）认为，底部海水高的镓浓度是海底沉积物再次悬浮溶解造成的。另外，海底火山作用也是镓的重要来源。

在海水中，镓比铝稳定，因此停留的时间比铝长 5～10 倍，一般铝在海水中停留 1～6.5年，而镓可以停留 5～22 年，与锰的停留时间一致（Statham, et al., 1986; Jickells,

et al., 1994)。因此，海水中 Ga/Al 比值也可以作为地球化学变化的参数。

三、镓的资源状况

镓资源的研究并不像镓的应用研究那样活跃。主要原因在于全球地质学家们都认为镓没有单独的矿床形成，镓来自铅锌矿床、铝土矿床和煤三大矿床类型的副产品。因此，镓的成矿研究基本处于停滞状态。

镓是一种典型的分散元素，虽然在实验室合成了数十种镓的化合物，但自然界发现的镓矿物只有 2 种，更是尚未发现一处独立的镓矿床。Phillip（1990）报道，世界铝土矿伴生镓储量 10 万 t，闪锌矿中伴生镓 6500t，合计镓储量 106500t。虽然这一统计数字并不一定准确，但也说明全世界已经确认的镓储量是很少的。伴生镓资源的另一个特点是，随着主金属矿产的耗尽，伴生的镓也就不复存在。因此，在开发主金属矿产的同时，如不重视回收镓，就会造成镓资源的短缺。

国外镓生产国主要有法国、德国、美国和日本。铝生产大国基本上都是镓的产出大国。20 世纪 90 年代初以前，镓最主要的来源为铝土矿，占镓生产量的 50% 以上，闪锌矿中回收的镓约占 40%，其余不足 10%。90 年代美国和加拿大联合进行煤灰中镓的回收研究，该项技术已经投产，使煤中原本不够工业利用价值的镓得以回收利用。

据 1993 年资料，我国镓资源非常丰富，全国已发现富镓矿床上百处，探明镓储量 10 多万吨，其中 50% 以上为铝土矿中的伴生镓，其次为铅锌矿和其他矿床中伴生的镓。已探明的镓储量分布于全国 21 个省区，但主要集中在山西（占镓总储量的 26%）、吉林（20%）、河南（15%）、贵州（13%）、广西（9%）和江西（5%）（中国地质矿产信息研究院，1993）。

镓的回收主要有两种途径，即从氧化铝生产和闪锌矿冶炼过程中回收。我国的镓主要来源于前者。早在 1957 年，山东铝厂就研制出了从低品位铝土矿烧结法生产氧化铝的循环母液中提取镓工艺，开创了我国镓的回收生产史。经过 30 多年的不断完善和改进，这一工艺至今是我国生产镓的主要方法，已被国外广泛采用。80 年代建立起来的氧化铝拜耳液提取镓工艺，使镓的生产能力得到了明显提高。我国对闪锌矿中镓的回收利用技术也是成熟的，与铝土矿中镓的提取相比，闪锌矿中镓的回收成本较高，因此，这部分镓回收利用率极低，造成了镓资源的极大浪费，如果同时回收闪锌矿中的镓、锗、铟、镉，其成本必然下降。因此，闪锌矿中镓的回收研究还是一个值得下功夫的问题。

国外对镓的研究较早始于 20 世纪 40 年代，大规模开展于 50 年代，最多的研究内容是其在各种地质体中的含量及其地球化学性质。我国对镓资源的研究始于 20 世纪 60 年代，研究的重点是铝土矿中的镓（刘英俊等，1963；刘英俊，1965a，b），随后的几十年中，铝土矿中的镓一直是镓资源研究的重点。1982 年，刘英俊总结了我国含镓矿床的主要成因类型（刘英俊，1982），提出除铝土矿外，闪锌矿是镓的重要来源。实际上，我国对铅锌多金属矿床中镓的研究始终处于零敲碎打的状态，凡是冠以“研究该类矿床微量元素”者都会不同程度地涉及到镓，但针对镓的地球化学性状、富集机理、存在形式等的专门研究很少。这些都与国内镓工业应用的发展水平有关。

第二节　镓的矿物学

与其它分散元素相比，镓具有很高的地壳丰度，无论是沉积岩还是岩浆岩，都含有 10×10^{-6}～30×10^{-6}的镓，其含量与铅接近。镓通常在某些类型的铅锌矿床、铝土矿床、某些类型的明矾石矿床及煤中具有较大规模的富集。但是，镓矿物数量是分散元素家族中最少的元素，到目前为止，全世界只发现了 2 个镓的独立矿物。而且这两个矿物全部发现于同一个矿床，其量很少。因此可以说，接近 100%的镓都存在于其他元素组成的矿物中。

一、镓的独立矿物

(一) 硫镓铜矿

硫镓铜矿英文名为 Gallite，又名灰镓矿。该矿物是目前发现的惟一一个镓的原生矿物，产自非洲西南部的楚梅布 (Tsumeb) Cu - Pb - Zn 多金属矿床中，其量很少，与闪锌矿、硫锗铁铜矿、锗石、黄铜矿等矿物共生，常见被砷黝铜矿和方铅矿等所交代。硫镓铜矿不仅罕见，而且粒度细小，常呈细小粒状或集合体，粒度一般为 μm 级。在 Tsumeb 矿床中，未出现完整晶体，有时见呈细小叶片状包裹于闪锌矿中。

硫镓铜矿为 Ga、Cu、S 的硫化物矿物，化学式为 $CuGaS_2$，有天然产出者和人工合成物。合成硫镓铜矿化学成分符合标准化学式组成，天然硫镓铜矿中的 Cu^{2+} 和 Ga^{3+} 可以被 Fe、Zn、Pb 类质同象。其化学组成见表 9-9。

表 9-9　硫镓铜矿化学成分 (%)

元　　素	1	2	3
Fe	4.9	2.7	
Cu	30.8	26.9	30.9
Zn	4.4	4.6	
Ga	29.2	35.4	36.7
Pb	2.3	3.0	
S	28.4	27.4	32.2
合　　计	100.0	100.0	99.8

1 和 2 为 Tsumeb 矿床发现的天然硫镓铜矿样品。由于硫镓铜矿矿物颗粒细小，当时不具备微区分析技术，其成分是从化学分析结果中扣除斑铜矿、硫锗铁铜矿、砷黝铜矿、辉铜矿、方辉铜矿、黄铁矿等矿物杂质后换算而来的，后来的电子探针分析结果证明，当时的计算结果是可信的。3 为人工合成的硫镓铜矿成分。

硫镓铜矿属于四方晶系、黄铜矿型结构的矿物，空间群为 $D_{2d}^{12} = I42d$，$a_0 = 0.535$nm，$c_0 = 1.048$nm。人工合成的硫镓铜矿 $a_0 = 0.534$nm，$c_0 = 1.047$nm，$Z = 4$。Tsumeb 产出的硫镓铜矿主要粉晶谱线为：3.064 (100)，1.876 (70)，1.611 (60)，1.2139 (50)。颜色为灰色，条痕为灰黑色，具金属光泽。硬度为 3～3.5，密度为 4.2。

在显微镜下，反射色呈褐灰色至紫灰色。在空气中的反射率见表 9-10，从图 9-7 反射率对比中可以看出，硫镓铜矿的反射率介于砷黝铜矿和闪锌矿之间。在正交偏光下，硫镓铜矿呈灰蓝色，非均质性显著。突起低于闪锌矿，高于锗石。闪锌矿中固溶体分离形成的硫镓铜矿常呈定向排列。在 Tsumeb 矿床，有时还可见到在较大颗粒的硫镓铜矿中存在纺

锤状的闪锌矿，在这种闪锌矿中同时也能见到微细的硫镓铜矿固溶体包晶存在。这种反复包裹与被包裹的现象说明，硫镓铜矿的沉淀过程是复杂的。

到目前为止，世界其他地方还都没有这种矿物存在的报道。

表 9-10　硫镓铜矿在空气中的反射率（%）

λ nm	440	480	520	560	600	640	680
R/（%）	25.3	24.0	22.6	21.3	20.0	19.6	19.5

（据王濮等，1982）

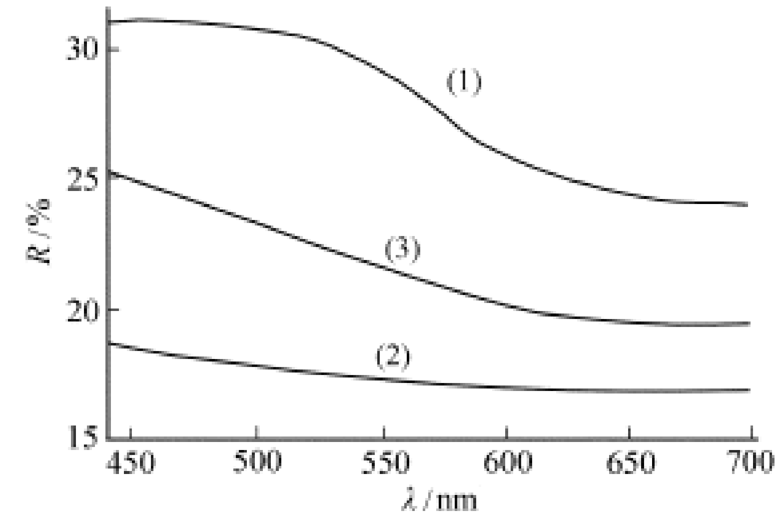


图 9-7　硫镓铜矿（3）与砷黝铜矿（1）和闪锌矿（2）的反射率对比

（据王濮等，1982）

（二）羟镓石

羟镓石的英文名为 Sohngeite，它的存在并不奇怪，奇怪的是它与硫镓铜矿产于同一个矿床——非洲西南部的 Tsumeb 矿床，是硫镓铜矿的氧化矿物，为含三个羟基的镓矿物，化学式为 $Ga(OH)_3$，属于等轴晶系，空间群为 $Im3$，$a_0 = 0.747$nm，$Z = 8$。主要粉晶谱线为 3.74（10）、2.63（6）、1.669（7）、1.525（6）。

发现于 Tsumeb 矿床的羟镓石晶体细小，产于硫镓铜矿的表面，呈细粒状集合体，颜色为浅褐色。硬度为 4～4.5，密度为 3.84，$N = 1.736$。

到目前为止，世界其它地方还没有发现该矿物的报道。

二、主要载镓矿物

镓的独立矿物的稀少性说明，它在自然界主要分散存在于其它元素组成的矿物中。从前文的叙述可知，斜长石、角闪石和云母是岩石中镓的主要载体矿物，在这些矿物中，镓的含量一般在 10×10^{-6}～50×10^{-6}之间。镓的价格体系决定了岩石中的镓只有理论意义而无经济意义。在岩浆岩中，磁铁矿可含 100×10^{-6}的镓，但由于磁铁矿量少，其中的镓也无经济意义。

矿石中的镓有两个最主要的载体矿物，它们是一水铝石和闪锌矿。前者是铝土矿中的主要工业矿物，后者是铅锌矿床中的主要金属矿物。

（一）一水铝石的含镓性

一水铝石富镓具有全球性特点。因此，世界产铝大国如巴西、加拿大、法国等都是产镓大国。由于铝土矿石中的矿物分离难度太大，一水铝石中镓的含量资料相对较少，据现

有的分析数据来看，镓的含量在 50×10^{-6}～500×10^{-6}之间，主要分布于 80×10^{-6}～200×10^{-6}之间，三水铝石中镓的含量一般低于 50×10^{-6}（Gordon，et al.，1952；Wolfenden，1965；刘英俊等，1984）。

一水铝石和三水铝石同为含铝矿物，造成镓含量差异的原因除形成条件方面的不同外，目前还没有令人信服的矿物学方面的解释。

（二）闪锌矿的含镓性

Ivanov（1968）在计算矿物克拉克值时确定了闪锌矿中镓的克拉克值为 41×10^{-6}。早在 1955 年，Fleischer 统计结果表明，闪锌矿含镓为 1×10^{-6}～3000×10^{-6}，主要分布范围为 10×10^{-6}～500×10^{-6}。根据笔者对中国数十个铅锌硫化物矿床的统计，闪锌矿含镓在 1×10^{-6}～2000×10^{-6}之间，并且不同成因类型矿床中的闪锌矿含镓存在巨大差异。与岩浆活动有关的高温热液型闪锌矿含镓最低，一般分布于 1×10^{-6}～20×10^{-6}之间，低温热液型及热水沉积型闪锌矿含镓较高，一般为 30×10^{-6}～2000×10^{-6}，其它金属-非金属矿物如方铅矿、黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿等含镓都很低，一般低于 10×10^{-6}。初步估算结果表明，硫化物矿床中 70%～80%的镓都存在于闪锌矿中。可见，闪锌矿是硫化物矿床中最主要的载镓矿物。

闪锌矿的富镓性表现了镓元素在富硫的还原环境中亲铜性质的一面。在这种条件下，锌和镓都能以六配位形式进入闪锌矿。初步研究发现，闪锌矿中镓的富集与其形成的地球化学条件有关，低温闪锌矿的含镓性明显高于高温闪锌矿，浅色闪锌矿含镓明显高于深色闪锌矿。在同一类型的铅锌矿床中，闪锌矿含镓性也不尽相同。由于缺乏系统研究，造成这些现象的原因目前还不十分明确。

第三节　富镓矿床

镓的极度分散性造成了它不能形成独立矿床，只能从其它元素的矿床中综合回收。我国各类含镓矿床中镓的工业利用标准：铝土矿矿石为 20×10^{-6}，黄铁矿矿石为200×10^{-6}，闪锌矿矿石为 100×10^{-6}，锗石为 1000×10^{-6}，煤为 30×10^{-6}，明矾石为 22×10^{-6}，与碱性岩有关的岩浆矿床中磷灰石-霞石矿石及精矿为 100×10^{-6}（全国矿产储量委员会，1987）。这也显示出了镓富集的主要矿床类型。根据笔者的研究，上述类型的矿床中，黄铁矿矿床很少有富镓者；含镓的明矾石矿床在我国东南沿海火山岩地区发育；锗石一般含镓很高，但其本身就很稀少，因此锗石矿床并不是镓的主要矿床类型；原煤中的镓含量并不十分高，一般在 10×10^{-6}～30×10^{-6}之间，只有经过二次富集才具有工业意义。目前，美国和加拿大已成功地从火力发电厂的煤灰中回收镓（Canom，et al.，1981；Conzemius，1984；Zheng Fang，et al.，1996）。从现有资料来看，富镓矿床的主要类型包括：①铝土矿床；②铅锌矿床；③煤；④明矾石矿床。

一、铝土矿床中的镓

铝土矿中的镓是世界镓资源的最主要来源，全世界铝土矿中镓的含量一般为50×10^{-6}～250×10^{-6}，与镓的地壳克拉克值相比，富集了 3～16 倍。据刘中凡等（2000）统计，全国 310 个铝土矿床中，大型以上规模者 35 个，中型 94 个，小型 181 个，排名前 5 位的省区为山西、贵州、河南、广西和山东，其中沉积型铝土矿床 289 个，堆积型 17 个，红土

型仅 4 个，一水铝石型矿床数为 306 个（表 9-11）。这些以一水硬铝石为主要有用矿物的铝土矿，伴生的镓都达到了工业利用指标。同时可以看出，中国的铝土矿床成矿时代主要集中在石炭纪，矿床数 218 个，占铝土矿床总数的 70%，其次为二叠纪 86 个，占 28%，其余时代（三叠纪和第四纪）矿床 6 个，占 2%。

表 9-11　中国铝土矿类型

位次	省（区）	矿床数/个	矿床规模			矿床类型			矿石类型		成矿时代			
			大	中	小	沉积型	堆积型	红土型	一水型	三水型	C	P	T	Q
1	山西	70	17	36	17	70				70	70			
2	贵州	72	5	21	46	68	4		72		58	14		
3	河南	38	7	18	13	38			38		38			
4	广西	21	6	7	8	14	7		21			21		
5	山东	20		2	18	20			20		13	7		
6	四川	17		4	13	17			17			17		
7	云南	23		1	22	17	6		23		9	13	1	
8	河北	19			19	19			19		19			
9	陕西	6		1	5	6			6		4	2		
10	湖北	10			10	10			10			10		
其它		14		4	10	10		4	10	4	7	2	1	4
合计		310	35	94	181	289	17	4	306	4	218	86	2	4

（据刘中凡等，2000）

（一）贵州铝土矿中的镓

根据刘平（1993，1994，1995，1999）的研究，黔中—川南铝土矿含矿带范围包括贵阳、安顺、毕节地区一部分，遵义地区大部和重庆南部的南川、武隆、彭水等地。其东、南边界大致在德江—瓮安—贵阳—平坝一线，西、北边界大致在习水—金沙—毕节—赫章一线。铝土矿主要集中在清镇、贵阳、修文、息烽、开阳、遵义、正安、道真、务川，向北延至重庆南川、武隆等地，构成一个 NNE 向的黔中 - 川南铝土矿成矿带。按铝土矿床（点）相对集中的片区，自南而北可分为修文、息烽、遵义、正安和道真五个铝土矿带，分布有上百个铝土矿床（点），矿带间为无矿带所间隔。在大地构造上，该成矿带主要分布在上扬子台褶带内的正安拱褶断束和黔中拱褶断束两个Ⅲ级构造单元之内。铝土矿含矿岩系西部以垭都 - 紫云深断裂为界，南东部以贵阳 - 芷江深断裂为界（图 9-8）。

1. 铝土矿含矿岩系

贵州铝土矿的含矿岩系主要为一套产于下古生代侵蚀面上的以含铝土矿为主，兼含铁矿、硫铁矿、耐火粘土和煤矿的沉积岩系，岩石类型较多，主要有铝质岩类（包括各种类型的铝土矿和铝土岩、铝铁岩)、粘土岩类、绿泥石岩类、铁质岩类、炭质岩类、硫铁矿类及少量石英砂岩、石英粉砂岩等。

（1）铁质岩 - 铝质岩：下部主要为铁质粘土岩、绿泥石粘土岩、绿泥石岩，夹块状、豆荚状的赤铁矿、绿泥石铁矿、菱铁矿及褐铁矿透镜体、扁豆体和结核，局部构成铁矿体。铁矿一般 1 层，少数 2～3 层，单层一般厚 0.5～2m，最厚达 16m。中上部为铝质岩，包括各种类型的铝土矿和铝土岩，常夹粘土岩，时有炭质粘土岩和劣质煤。此类岩石以修文矿带最为普遍和典型。

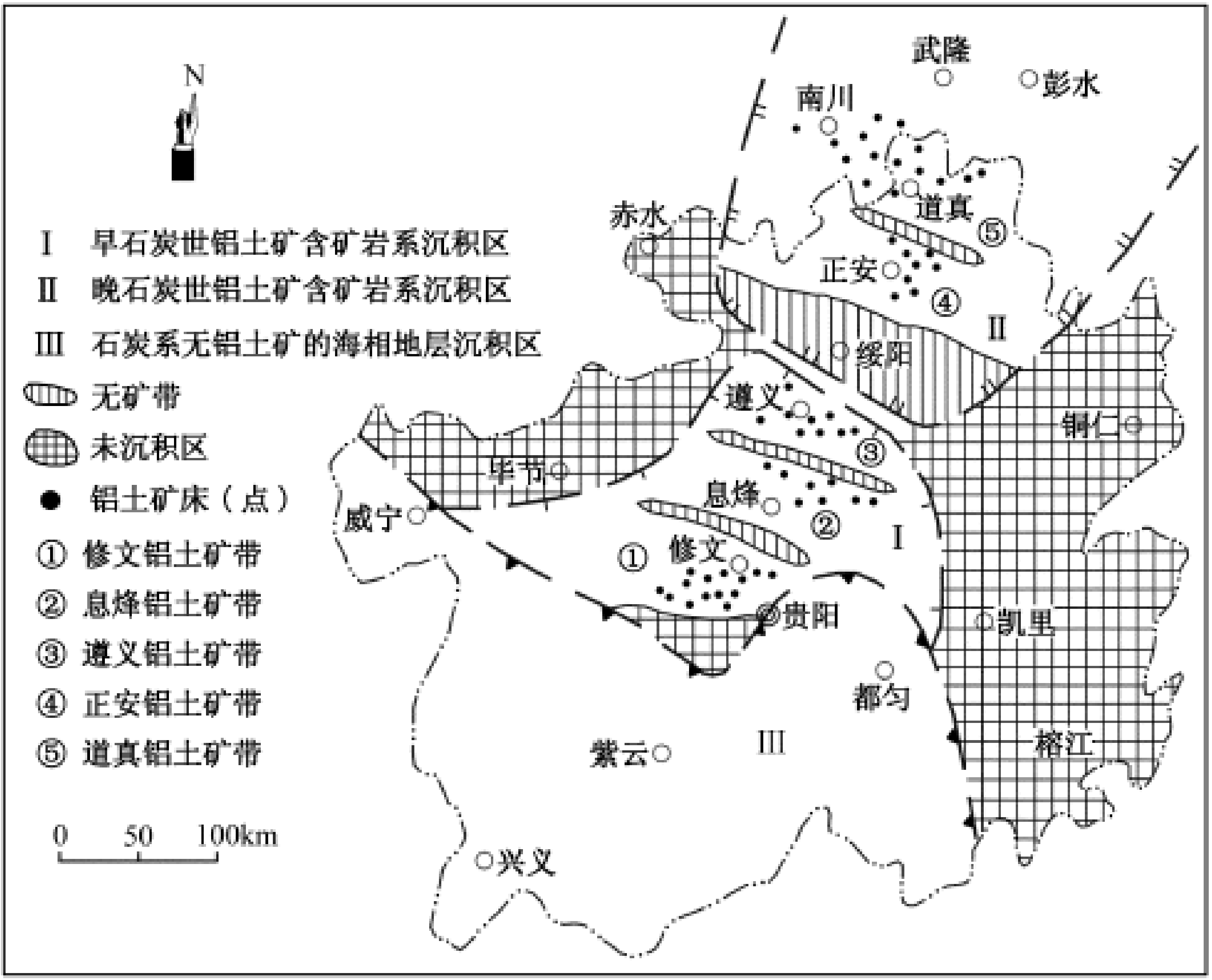


图 9-8　贵州铝土矿分布地质简图

(2) 粘土岩 - 铝质岩：下部主要为伊利石粘土岩，常含星点状、结核状、致密块状黄铁矿，局部构成工业矿体；中上部有各种铝质岩夹粘土岩，夹炭质粘土岩和劣质煤。此类岩石遍布全区，以遵义矿带最为典型。

(3) 粘土岩：粘土岩类岩石常见的有碎屑状伊利石粘土岩（由粘土岩组成具棱角 - 次棱角状的碎屑）、高岭石伊利石粘土岩、绿泥石粘土岩、铁质粘土岩等，底部有时见赤铁矿、菱铁矿、绿泥石铁矿及褐铁矿扁豆体、结核等。此类岩石主要分布在矿体、矿带的周边和无矿带。其形成有两种可能，一种是沉积时就没有铝质岩类，另一种是在上覆地层覆盖之前，上部的铝质岩就已剥蚀殆尽。

(4) 铝质岩：整个含矿岩系全由铝土矿和铝土岩组成，没有任何其它岩类。此类岩石分布零星、稀少，厚度较大的有遵义仙人岩矿床。

可以看出，铝土矿含矿岩系基本上可分为两个岩性段，下部为铁质岩或粘土岩，中上部为铝质岩段，含矿岩系基本上都出现在基底为古岩溶发育区的岩溶槽谷、岩溶漏斗和岩溶洼地中（图 9-9）。

含矿岩系主要假整合于下古生界之上，其上为上古生界假整合覆盖，含矿岩系的直接下伏、上覆地层，均有自南向北依次升高的特征。修文铝土矿带含矿岩系的直接下伏岩层有下寒武统金顶山组粉砂质页岩，清虚洞组、中寒武统高台组、石冷水组和中上寒武统娄山关群白云岩；东部杨麦冲一带为上泥盆统望城坡组白云岩，西北端赫章黄河一带为下奥陶统砂页岩。息烽铝土矿带含矿岩系的直接下伏岩层主要为娄山关群白云岩，东部瓮安地

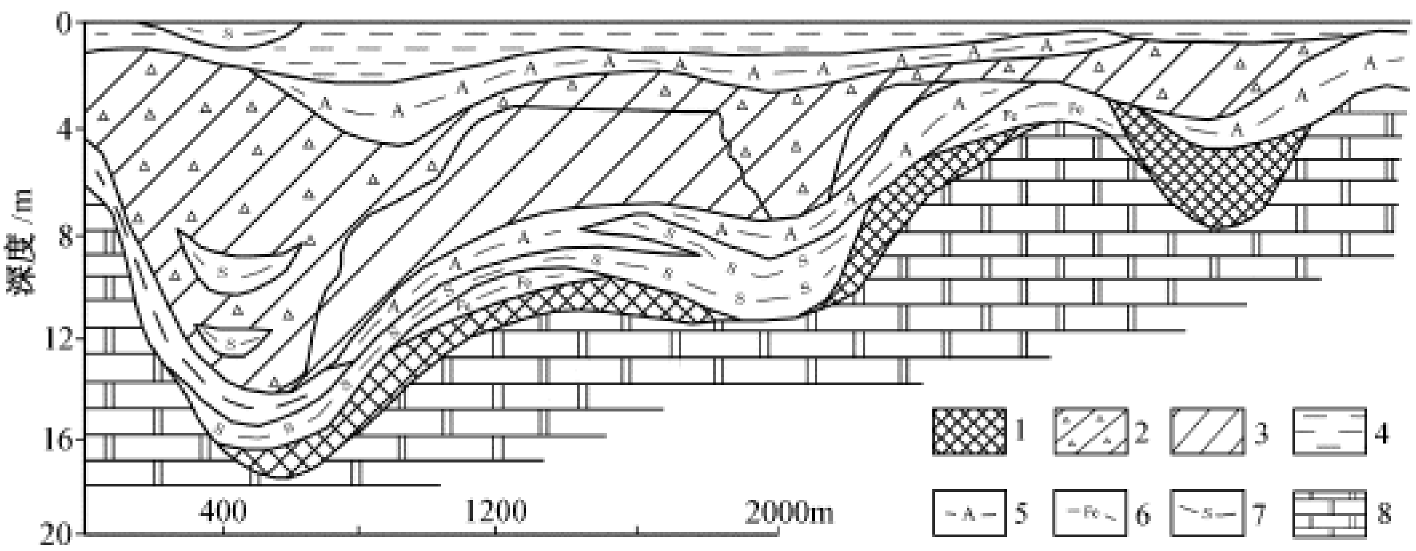


图 9-9 贵州铝土矿矿体形态示意图

(据刘平，1995)

1—半土状铝土矿；2—碎屑状铝土矿；3—致密状铝土矿；4—粘土岩；

5—铝土岩；6—高铁铝土矿；7—高硫铝土矿；8—白云岩

坪、新华一带为下奥陶统桐梓组白云岩。遵义铝土矿带的直接下伏岩层有娄山关群白云岩，下奥陶统桐梓组白云岩、页岩，红花园组石灰岩，湄潭组页岩、粉砂岩，中奥陶统十字铺组粉砂岩，上奥陶统涧草沟组页岩和下志留统松坎组粉砂岩、泥岩。习水、桐梓、绥阳、湄潭及凤岗等地基本无矿带内，含矿岩系直接下伏岩层多为下志留统韩家店群泥、页岩。正安、道真两矿带内含矿岩系的直接下伏岩层主要为韩家店群泥、页岩，但也有相当部分为上石炭统黄龙组石灰岩。

含矿岩系的直接上覆岩层，修文矿带主要为下石炭统上司组和摆佐组灰岩、白云岩、泥灰岩等，少数为下二叠统梁山组炭质页岩、页岩。息烽、遵义、正安和道真四个矿带及习水、桐梓、绥阳、凤岗等地基本无矿带，含矿岩系的直接上覆岩层均为下二叠统梁山组炭质页岩、页岩和栖霞组石灰岩。

2. 铝土矿床主要特点

区内铝土矿的主要形成时代为石炭纪。矿石主要由硬水铝石及少量粘土等矿物组成，按自然类型可分为土状—半土状、碎屑状、豆状—豆鲕状和致密状；按工业类型划分有低铁低硫型、高铁型和高硫型；按所含杂质矿物可分为伊利石铝土矿、高岭石铝土矿、绿泥石铝土矿等，在遵义矿带还常见一种黑色似煤的炭质铝土矿。含矿岩系中大多只有 1 层铝土矿，少数 2～3 层，个别厚度巨大的含矿岩系（厚 110m）中。铝土矿多达 14 层，累计厚度达 73m（后槽矿床）；铝土矿单层剖面的上部一般是低铁低硫型铝土矿，下部为高硫型铝土矿；在矿带边缘常有高铁铝土矿。

由于矿体产于下伏地层（寒武系高台组和娄山关群白云岩、桐梓组粘土岩、白云岩）的侵蚀面上，矿体的形态和产状明显受底板古岩溶地貌的控制，因而分别呈层状、似层状、透镜状及漏斗状等（见图 9-9）。常有星点状、结核状和致密块状黄铁矿产于粘土岩、炭质岩、铝土岩和铝土矿中，并常构成工业矿体。黄铁矿体（主要是含黄铁矿的粘土岩）多产于下段和上段下部，一般有 1 层，少数 3～4 层，单层一般厚 1～5m。

据刘平（1995）的研究，区内铝土矿中的硬水铝石是由三水铝石变质而成的，这一点已从硬水铝石氢氧同位素测定结果得到证实。修文矿带（8 件平均）$\delta^{18}O_{SMOW}$ 值为 11.9‰，

δD_{SMOW}值为 - 83.9‰；遵义矿带（6 件平均）$\delta^{18}O$ 值为 13.3‰，δD 值为 - 86.2‰；正安矿带（2 件平均）$\delta^{18}O$ 值为 13.3‰，δD 为 - 86.5‰；道真矿带（3 件平均）$\delta^{18}O$ 为 12.6‰，δD 为 - 86.7‰. 世界红土型铝土矿中三水铝石的 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 一般为 + 8.2‰～+ 13‰，规模巨大的几内亚红土型铝土矿中三水铝石的 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 平均为 12.6‰。

3. 铝土矿中镓的含量

表 9-12 为贵州主要铝土矿带矿石的化学成分。可以看出，5 个矿带中除修文矿带矿石平均含镓 70×10^{-6}，略低于其它矿带的镓含量，息烽矿带平均含镓 143×10^{-6}，遵义矿带平均含镓 124×10^{-6}，正安矿带平均含镓 127×10^{-6}，道真矿带平均含镓 125×10^{-6}（刘平，1995）。以 400Mt 的铝土矿矿石储量来说，其蕴藏的镓资源量是巨大的。

表 9-12　贵州各主要铝土矿带矿石平均化学成分

矿带	主要成分/ %								微量元素/ 10^{-6}					
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Ga	Ge	Zr	Li	Nb	Ta
修文	66.05	10.76	2.75	3.02	1.23	0.13	0.32	0.31	70	3	1572	58	38	4
息烽	62.44	12.77	4.83	2.96	0.96	0.62	0.10	0.20	143	6	1088	86	79	11
遵义	64.24	8.63	8.51	2.98	1.51	0.03	0.05	0.22	124	4	712	84	73	9
正安	60.11	11.12	8.80	2.91	0.09	0.05	0.12	2.06	127	6	1053	71	74	3
道真	67.05	9.20	4.73	3.36	0.30	0.09	0.16	0.93	125	6	981	643	68	6

（据刘平，1995）

表 9-13　不同时代和不同工业类型铝土矿的平均化学成分

成矿时代及工业类型	主要成分/ %				微量元素/ 10^{-6}							
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Ga	Cr	Zr	Li	Nb	Ta	Sc	B
早石炭世	64.24	10.72	5.36	2.99	127	363	1124	76	63	8	50	158
晚石炭世	63.58	10.16	6.77	3.14	122	597	1017	357	71	5	36	74
低硫低铁型	64.24	8.63	8.51	2.98	124	394	712	84	73	9		136
高铁型	54.66	7.99	21.01	2.42	100	345	471	107	50	3		6
高硫型	60.50	9.13	10.07	2.71	121	332	614	89	70	3		118

（据刘平，1995）

从不同成矿时代和不同工业类型铝土矿的主要化学成分（表 9-13）可以看出，早石炭世产出的铝土矿与晚石炭世产出的铝土矿镓含量基本一致，分别为 127×10^{-6} 和 122×10^{-6}。而高铁型铝土矿镓含量（平均为 100×10^{-6}）低于低硫低铁型和高硫型铝土矿的镓含量（分别为 124×10^{-6} 和 121×10^{-6}），但差别不是很大。不同时代及不同工业类型铝土矿的 Li 和 B 含量明显不同。

（二）豫西铝土矿中的镓

河南省是我国第 3 大产铝省，已探明铝土矿床 38 处，矿石储量约 4 亿 t（戴耕等，2000）。汤艳杰等（2001，2002）对豫西铝土矿中的镓进行了系统的研究，研究显示，豫西铝土矿含有丰富的镓资源。

1. 豫西铝土矿分布特点

豫西铝土矿的分布与古地理、古地形有密切关系，主要分布于古高地的边缘（图 9-10）。根据矿床地质特征及产出的地理位置，可划分出三个成矿区。

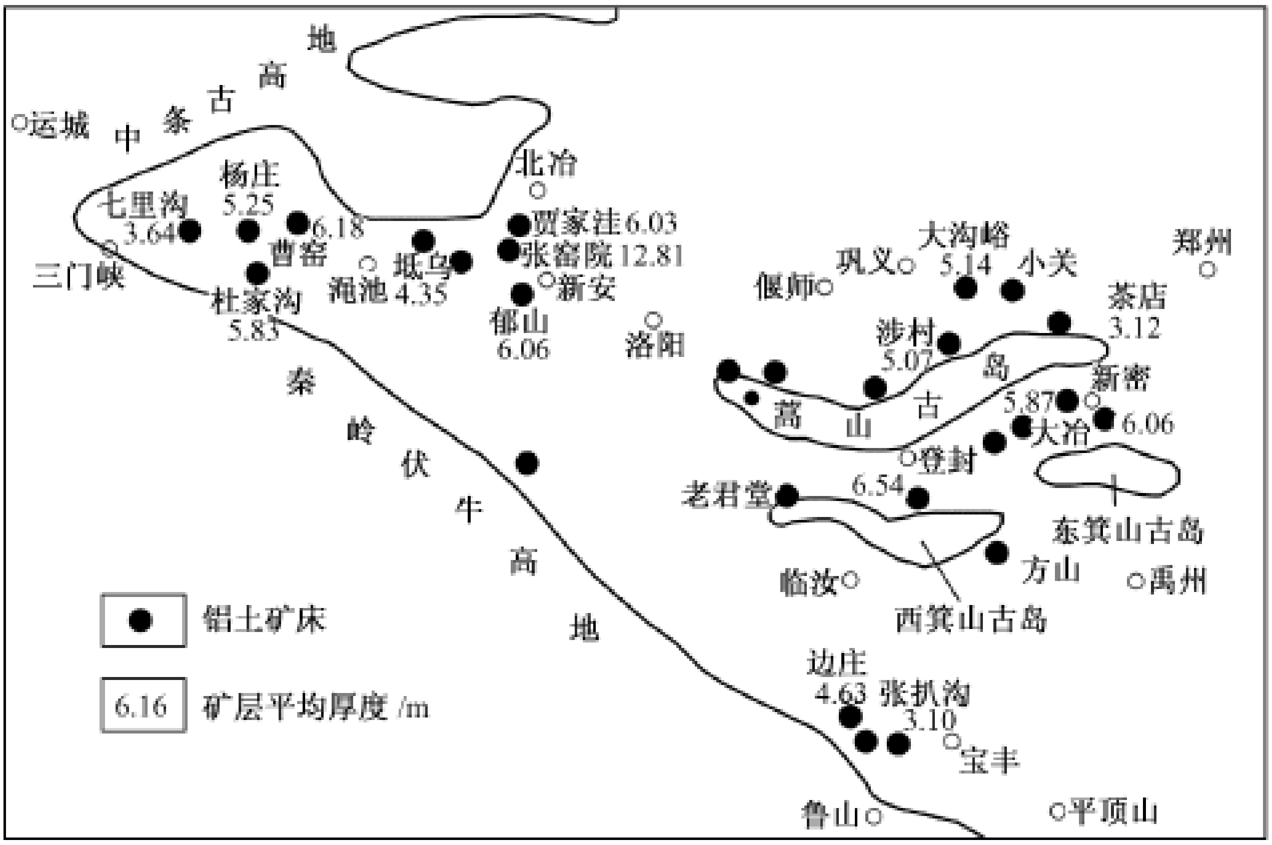


图 9-10 豫西铝土矿分布图
（据汤艳杰等，2002）

（1）陕县 - 新安成矿区：以张窑院、贾沟、曹窑、杜家沟等矿床为代表，多为大中型矿床。矿体形态呈巨大透镜状和囊状，矿石类型为高岭石 - 一水硬铝石型，品位中到高，矿石结构以碎屑状、豆状为主，矿物结晶良好，工业价值高。现已探明矿区 14 个，储量达 1.73×10^{8}t。

（2）偃师 - 巩义成矿区：主要矿床有涉村、小关、大沟峪、茶店等矿床，多为大型矿床。矿体以层状、似层状为主，矿石类型主要为伊利石 - 一水硬铝石型和叶蜡石 - 一水硬铝石型，品位中等。该区已探明矿床 7 个，储量达 9907.5×10^{4}t。

（3）登封 - 禹州成矿区：主要矿床有方山、老君堂、边庄、张扒沟等矿床，多为浅埋藏的中小型矿床。矿体形态复杂，以透镜状、漏斗状为主，矿石类型属高岭石 - 一水硬铝石型和水云母 - 一水硬铝石型，品位较高，矿体厚度变化大，最厚达 50m，矿石结构以碎屑状、豆状和砂岩状为主，发育蜂窝状构造。该区已探明矿床 5 个，储量 2571×10^{6}t。

豫西铝土矿的成因主要为台地沉积的一水硬铝石型铝土矿，产于奥陶系碳酸盐岩古侵蚀面上石炭纪海进沉积岩系的底部岩层中，矿体形态受古岩溶地形控制。矿石构造主要有豆状、鲕状、致密块状、蜂窝状及土状，矿物成分主要为一水硬铝石，其次为高岭石和含铁 - 钛矿物，化学成分以高铝、高硅、低铁为特点。

2. 铝土矿中的镓

豫西铝土矿中伴生的镓含量为 50×10^{-6}～250×10^{-6}，含量大于 100×10^{-6}的矿床主要有张窑院、小关、贾家洼等（表 9-14）。最富镓的张窑院矿床矿石含镓 200×10^{-6}～246×

10^{-6}，是地壳克拉克值的13～17倍。按4亿t铝土矿总储量估算，镓的品位取平均值（约70×10^{-6}），则镓的总资源量近3万t。从表9-14看出，不同矿床之间，矿石镓含量差别较大，但都富集了地壳克拉克值的4倍以上。

表9-14　豫西铝土矿矿石化学成分（%）及镓含量（10^{-6}）

铝土矿区	矿石构造	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	Ga
巩县小关	致密状	70.65	10.30	1.00	1.61	1.40	0.06	125
	豆鲕状	71.00	10.72	1.33	1.70	1.60	0.06	132
偃师夹沟	致密状	72.50	7.79	1.24	3.09	-	-	67
	豆鲕状	73.56	4.76	2.72	2.32	-	-	77
	碎屑状	71.94	2.12	7.58	3.34	-	-	84
	蜂窝状	76.34	2.61	1.75	3.48	-	-	90
	土状	73.60	4.94	1.81	3.34	-	-	79
新安张窑院	致密状	71.11	9.86	0.77	3.77	0.22	0.07	200
	粒屑状	72.42	8.12	0.79	4.31	0.12	0.05	235
	蜂窝状	77.22	1.72	1.44	4.84	0.18	0.05	246
贾家洼东段	致密状	71.10	6.94	2.95	3.35	0.66	0.08	105
	豆鲕状	63.39	14.50	1.46	3.02	1.74	0.06	86
	碎屑状	74.88	2.86	3.16	3.38	0.21	0.07	101
贾家洼西段	致密状	60.13	20.72	2.49	2.53	-	-	75
	豆鲕状	60.03	17.72	2.46	2.78	-	-	82
	碎屑状	75.83	4.68	1.70	1.86	-	-	82
	蜂窝状	73.23	6.00	1.75	2.65	-	-	96
曹窑	粒屑状	73.75	6.20	0.64	3.03	-	-	72
陕县杜家沟	致密状	77.42	2.24	1.00	2.91	0.10	0.02	82
	豆鲕状	76.12	12.40	0.67	3.18	0.08	0.02	55
	蜂窝状	78.10	1.60	0.89	4.09	0.13	0.03	105
瓦查坡	致密状	60.68	20.00	1.74	2.15	-	-	60
方山	粒屑状	68.62	8.51	3.68	3.21	1.65	0.18	68
登封	土状	76.86	1.77	1.37	3.34	-	-	102
	碎屑状	66.88	10.02	2.73	3.12	-	-	85
大冶	豆鲕状	64.60	13.53	22.60	2.94	-	-	78
	致密状	61.36	15.45	3.23	2.74	-	-	67

（据汤艳杰等，2002）

3. 豫西不同矿区矿石类型与镓含量的关系

从表9-14可以看出，尽管不同矿床的镓含量不尽相同，但在同一矿床不同类型的矿石中，蜂窝状、土状矿石含镓较高，而致密状、豆鲕状矿石含镓较低（图9-11）。

土状、蜂窝状矿石镓和铝都高于其它类型的矿石，这说明铝土矿在沉积形成后的风化作用过程中，镓和铝得到了进一步的富集。一般来说，铝土矿形成于潮湿炎热的气候条件下（葛宝勋等，1992）。在这种条件下，铝土矿遭受长期的风化淋滤，沉积物中的硅、铁等流失，致密状矿石变为土状和蜂窝状矿石，铝和镓发生富集，从而提高了矿石品位。同时也证实了在风化过程中镓与铝的密切关系。蜂窝状矿石和土状矿石一般位于矿层的下部，在杜家沟矿床，常见残留的褐铁矿薄膜，蜂窝孔洞壁上有时还存在白色高岭石集合体（汤艳杰等，2001）。

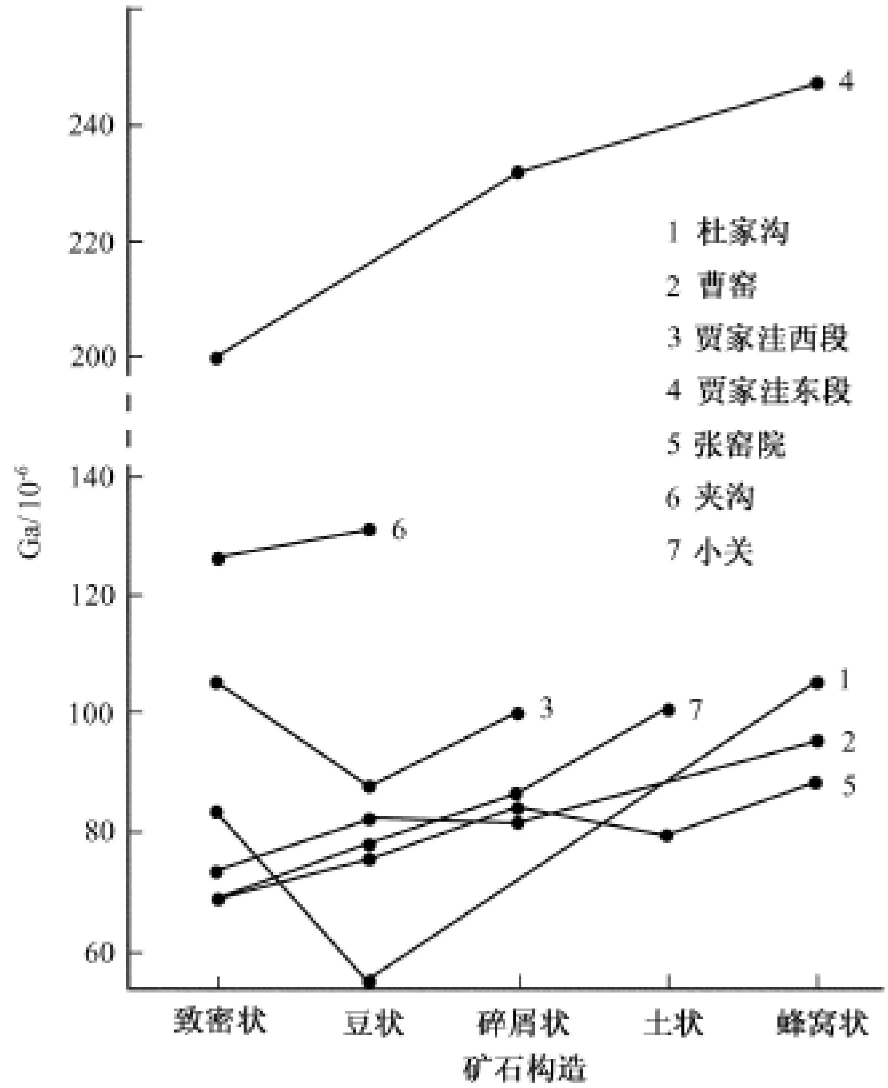


图 9-11 豫西不同矿石类型镓含量

4. 铝土矿不同层位镓的分布

表 9-15 和图 9-12 分别为豫西贾家洼矿床和夹沟矿床采场不同层位 Al_2O_3、SiO_2、A/S 和 Ga 的含量及变化特点。在不同层位的矿石中，镓含量的变化总与铝含量及铝/硅比值的大小一致，富矿层对应着镓的高含量，而镓与硅呈反消长关系。这种变化关系在巴西和卡麦隆的铝土矿存在（Hieronymus 等，2001）。

表 9-15 铝土矿不同层位主要化学成分（%）及镓（10^{-6}）含量

贾家洼矿床					夹沟矿床				
层 位	Al_2O_3	SiO_2	Ga	Al_2O_3/SiO_2	层 位	Al_2O_3	SiO_2	Ga	Al_2O_3/SiO_2
顶板	43.36	35.40	48	1.22	顶板	52.16	30.24	56	1.72
致密状层	60.13	20.72	75	2.90	致密状层	72.50	7.79	67	9.30
豆鲕状层	60.03	17.72	82	3.39	豆鲕状层	73.56	4.76	77	15.45
粘土夹层	42.20	36.26	60	1.16	碎屑状层	71.94	2.12	84	33.93
页岩夹层	42.76	29.99	60	1.43	蜂窝状层	76.34	2.61	90	29.25
砂屑状层	75.83	4.68	82	16.20	土状层	73.60	4.94	79	14.90
砾屑状层	66.23	12.02	92	5.51	底板	50.90	36.84	51	1.38
蜂窝状层	73.23	6.00	96	12.21	灰岩	0.92	0.86	10	1.07
底板	39.25	33.72	54	1.16					

（据汤艳杰等，2002）

在杜家沟矿床，矿石镓含量不但与层位、矿石构造有关，还与矿体厚度存在密切关系（汤艳杰等，2001）。随着矿体厚度增加，矿石中的镓和 Al_2O_3 也同步升高（图 9 - 13）。矿体厚度大者，铝和镓含量都高，矿体厚度小者，铝和镓含量都低。在矿体的膨大部位，矿

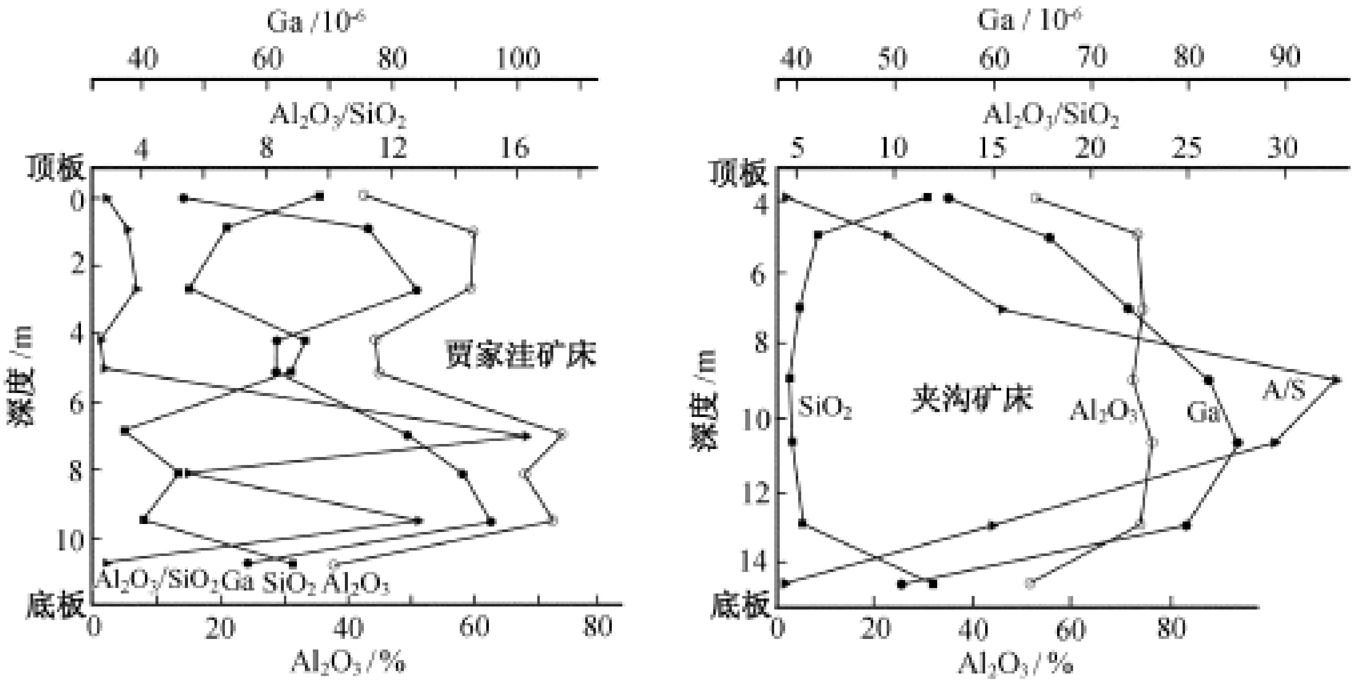


图 9-12　豫西铝土矿不同层位主要化学成分变化关系

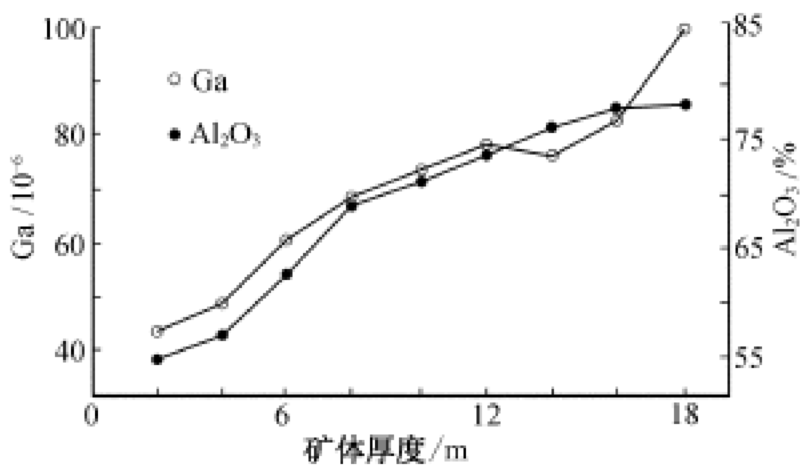


图 9-13　杜家沟矿床镓与矿体厚度的关系

石中镓往往高度富集。在山西、贵州的一些铝土矿中也存在这种变化关系。一般来说，矿体厚度变大处，也是 Al_2O_3 最富集的部位，由于镓与铝的密切关系，在这些部位镓通常大量富集。

除了贵州省和河南省外，山西省是我国铝资源第一大省，铝土矿中镓的含量平均为 45×10^{-6}，全省镓资源量达 4 万 t。同时，铝土矿中伴生的钪、稀土、锂、铷等稀有稀土元素都具有利用价值。

（三）铝土矿中镓的来源及富集机理

华北铝土矿的物质来源，存在两种不同的观点。卢静文等（1997）认为，华北铝土矿的成矿物质主要来自古陆上的铝硅酸盐岩石而并非来自含矿层下伏的寒武纪 - 奥陶纪碳酸盐岩基底。而吴国炎（1997）的观点则与此相反，认为华北铝土矿的成矿物质主要来自下伏的晚寒武世 - 中奥陶世碳酸盐岩。刘平（2001）认为，贵州的铝土矿下伏基底碳酸盐岩地层中存在多层泥质岩、砂质岩及泥质碳酸盐岩，这些岩石为铝土矿提供成矿物质的可能性要比纯碳酸盐岩大得多。碳酸盐岩镓的丰度为 4×10^{-6}，Al_2O_3 含量也远低于硅酸盐岩，因此，铝土矿中的镓和铝不大可能由碳酸盐岩风化而来，由古岛硅酸盐岩及基底碳酸盐岩中的泥质和泥质岩夹层提供的可能性更大。铝土矿中大量粘土矿物的存在也是泥质或硅酸

盐类岩石提供镓和铝的证据。

Hieronymus等（2001）认为，在硅酸盐岩中，镓主要替换长石中的铝。红土化过程中，长石转变为高岭石，镓与铝一起进入高岭石晶格，一小部分镓进入三水铝石晶格中。在其后的风化过程中，镓的性质基本上由高岭石和三水铝石的溶解度控制。Kopeykin（1984）的研究指出，自然界溶液中镓和铝的性质显示出，风化溶液中镓和铝总是以 Ga（OH)$_3$ 和 Al（OH)$_3$ 的形式存在，在 pH 值为 3～7 的范围内，Ga（OH)$_3$ 比 Al（OH)$_3$更易溶解，在红土化过程中，酸性介质中三水铝石和高岭石大量形成，铁大量流失，Ga与Al固定于残留的风化产物中。从图9-14的Ga - Al - Fe平衡关系可以看出，

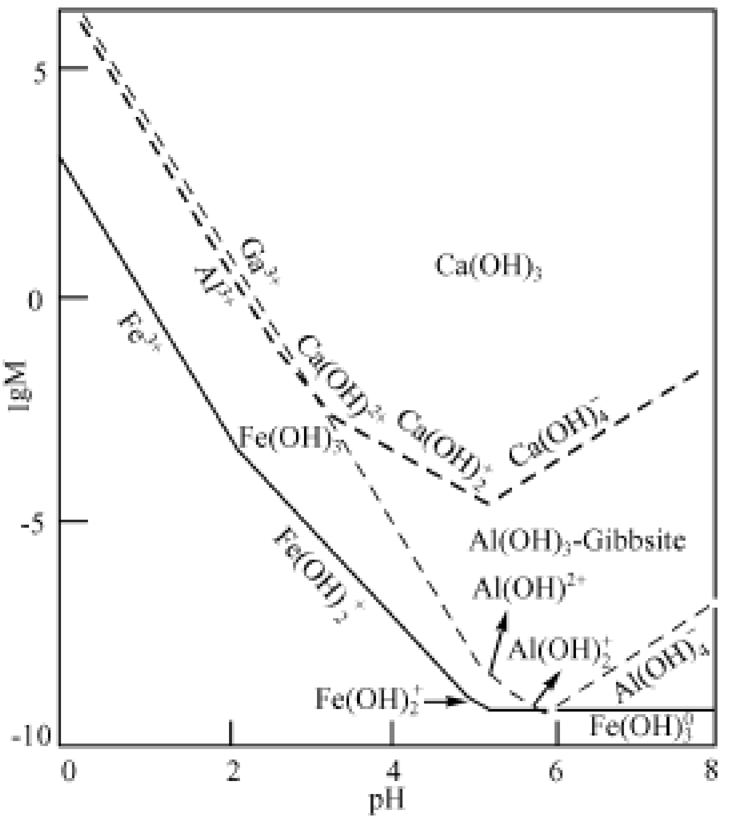


图 9-14　风化过程中 Ga - Al - Fe 平衡相图

（据 Hieronymus 等，2001）（M 为各种相态 Ga、Al、Fe 的和）

在酸性条件和大量铁存在时，镓与铁共生，但并不能形成铝土矿，这种现象在巴西的玄武岩风化壳中存在（Hieronymus 等，2001）。在铝能够大量富集的条件下，镓与铁不存在依赖关系。

多数沉积铝土矿是红土化风化壳搬运沉积形成的。由于镓比铝更易于被淋滤，因此在铝土矿层上部的镓会向下迁移，富集于矿层下部的蜂窝状的土状矿石中。

二、铅锌矿床中的镓

提起铅锌矿床中的镓，似乎人们都是这样认为：铅锌矿床是镓的主要来源。锌矿石中镓的回收利用指标为 100×10^{-6}，比铝土矿中镓的利用标准（20×10^{-6}）高出 5 倍。

根据 Zhang Qian（1987）的资料和我们对国内一些铅锌、锡铅锌矿床最新的分析结果(表 9-16）显示，并非所有的铅锌矿床都富集镓。从表中可以看出，与岩浆作用关系密切的铅锌矿床含镓很低，多数矿床主要载镓矿物闪锌矿中镓的含量小于 10×10^{-6}，而矿石含镓略高于闪锌矿，研究发现，这些矿床中，斜长石、辉石、阳起石等含铝的硅酸盐类矽卡岩矿物中镓的含量比闪锌矿还要高。

表 9-16　中国不同类型矿床矿石及闪锌矿 Ga 含量

矿床类型	矿　床	温度/℃	矿　石		闪　锌　矿			
			样品数	Ga/10^{-6}	样品数	Zn/%	Fe/%	Ga/10^{-6}
沉积岩中的铅锌矿（热水沉积、沉积改造型等）	东升庙		9	3	4	55.06	9.28	9
	炭窑口		10	3	3	55.12	8.99	7
	高板河		7	10	5	53.69	6.42	48
	坨　沟	255	5	2	4	57.44	3.79	12
	荒沟山	264	6	4	2	57.01	4.22	11
	柴河	240	5	5	3	63.71	0.87	14
	大降坪	305	14	2	5	59.31	1.22	17
	大梁子	200	7	6	4	54.58	2.52	11
	凡口	220	16	59	14	61.5	3.12	315
	银洞子	240	11	4	2	59.56	1.77	9
	邓家山	235	9	6	5	58.67	3.95	15
	毕家山	234	10	5	3	57.93	4.37	14
	渔塘	230	8	3	4	62.4	1.25	10
	栖霞山	245	14	33	5	60.47	2.1	110
	杉树林	190	9	4	3	62.33	1.68	10
	矿山厂		8		3	60.27	2.01	21
	金沙	210	6	9	2	60.14	1.12	27
	大宝山			24	8			55
	乐梅			11	3			17
	泗顶			9	5			19
	桃林	290	11	37	8	64.6	1.58	221
	银山							206
	铜坑—长坡	295	16	12	12	59.42	6.15	22
	大福楼	300	9		2	57.82	7.9	6
	金顶	290	18	2	17	62.37	0.94	7
火山岩中的铅锌矿	五部	240	8	1	3	61.03	3.58	8
	小铁山	265	14	7	4	62.23	2.11	20
	锡铁山	260	16	8	6	55.37	11.8	10
	毫石	230	6	4	4	64.68	1.5	13
与岩浆作用有关的铅锌矿床	桓仁	340	15	9	5	57.85	10.4	2
	佛子冲	335	13	6	6	59.22	7.6	1
	夏山	330	11	4	7	58.35	8.3	2
	水口山	330	8	17	3	54.28	10.67	8
	黄沙坪	310	8	13	6	53.99	12.45	6
	花牛山	315	5	12	2	55.64	9.39	3
	小西林	300	4	14	3			5
	香夼	345	13	13	6	58.83	9.6	3
	孟恩陶勒盖	250	38	12	15	56.85	9.26	28
	金子窝	300	8	4	4	58.99	5.24	12
	锯板坑	315	5	2	2	57.01	8.56	7
	东坡				4			22
	香花岭				5			20

大福楼矿床闪锌矿资料据黄明智（1988），银山矿床资料据黄松（1998），大宝山矿床资料据葛朝华和韩发(1987)，其余矿床资料来自 Zhang Qian（1987）及最新分析结果。

几个与火山作用关系密切的铅锌矿床矿石含镓 $< 10\times10^{-6}$，闪锌矿含镓 $< 20\times10^{-6}$。

富镓铅锌矿床的成因类型主要是那些热水沉积或沉积改造作用形成的矿床，即使在该类矿床中也并非所有的矿床都富镓。最富集镓的矿床如凡口、桃林、银山、栖霞山四个矿床，矿石含镓 30×10^{-6}～60×10^{-6}，闪锌矿含镓均大于 100×10^{-6}，其它多数矿床矿石含镓低于 10×10^{-6}，闪锌矿含镓低于 20×10^{-6}。即使最富镓的凡口铅锌矿床，原生矿石的镓含量也达不到锌矿石镓的工业利用标准，只有在选矿产品锌精矿及冶炼锌的残渣中镓高度富集后才能回收利用。

南非的 Tsumeb 铅锌矿床发现了两种镓的独立矿物，以富镓、锗为特点，该矿床成因也属于改造型矿床（Kamona, et al., 1999；Chetty, et al., 2000）。

在各种类型的铅锌矿床中，方铅矿、黄铁矿、磁黄铁矿等金属矿物中镓的含量一般都低于 5×10^{-6}，含量低者几乎检测不出镓。这说明铅锌矿床中最主要的载镓矿物就是闪锌矿。

总之，铅锌矿床中镓的富集有一定的规律性，富镓铅锌矿床无一例外地都是热水沉积型及沉积改造型矿床。该类矿床具有相对较低的成矿温度，成矿物质来源比岩浆热液成因矿床更复杂。由于目前还没有对铅锌矿床中镓的专门研究，因此镓的富集机制还不能得出令人信服的解释。虽然镓的地球化学性质决定了其亲硫的一面，但它选择性地富集在某一成因类型铅锌矿床中的某几个矿床，这一事实说明，镓在铅锌矿床中的富集肯定还有更加复杂的因素在控制。

三、煤中的镓

关于煤中镓的研究已有 50 多年的历史，从全世界已有的资料来看，镓的含量一般在 10×10^{-6}～30×10^{-6}之间。我国对煤中镓的利用标准确定为 30×10^{-6}，并不是所有煤中的镓都能达到这一标准，如作为我国东北炼焦煤基地的鸡西地区煤中镓的含量仅 2×10^{-6}～3×10^{-6}，不具备工业利用价值（胡善亭等，1996）。我们对贵州 3 个煤矿 14 个样品的分析发现，一个矿床煤中镓的含量为 18×10^{-6}～57×10^{-6}，平均 39×10^{-6}（5 个样品），另两个矿床煤中含镓低于 10×10^{-6}（9 个样品）。

即使镓达到工业利用标准的煤，由于经济效益和技术等因素，也不可能直接利用煤中的镓。20 世纪 90 年代开始，煤灰中镓的利用研究掀起了一个高潮，据方正等（1994，1996）的研究，取自加拿大、以色列和中国的煤烟尘中镓的含量在 100×10^{-6}以上。因此，火力发电厂及煤气厂燃煤烟尘中镓得到高度富集后，煤中的镓才具有真正的工业利用价值。

张国斌（2001）研究了天津蓟玉煤田大高庄煤矿的微量元素（表 9-17）。大高庄煤矿煤系主要为上石炭统开平组、赵各庄组，下二叠统大苗庄组。煤系地层总厚约 240m，含煤 20 层，其中含可采煤层 6 层，总厚 19.4m。赋存于赵各庄组下部的 12 号煤和大苗庄组下部的 9 号煤同属本井田主要可采煤层。从表 9-17 可以看出，9 号煤层顶、底板、夹矸及煤层含镓高于 5 号、12 号等煤层。直接底板岩石镓的含量最高，其值介于 24×10^{-6}～44×10^{-6}之间，平均值为 37×10^{-6}。约有 85% 的取样钻孔镓含量超过 30×10^{-6}，顶板岩石镓含量为 22×10^{-6}～56×10^{-6}，平均含镓 32×10^{-6}。煤层中镓含量从 8×10^{-6}～24×10^{-6}，平均含量为 20×10^{-6}。以富灰煤为主的地带镓含量变高，平均值可达 22×10^{-6}。在低灰煤、中灰煤分布范围之内，煤层中镓含量明显降低，平均值仅有 12×10^{-6}。夹矸中镓含量介于 22×10^{-6}～44×10^{-6}，平均值为 28×10^{-6}。14 号煤层也含有较高的镓。

表 9-17　大高庄煤中镓的含量

煤层	部位	Ga/ 10^{-6}	煤层	部位	Ga/ 10^{-6}	煤层	部位	Ga/ 10^{-6}	煤层	部位	Ga/ 10^{-6}
9 号	煤层	20 (24)	5 号	煤层	9.3 (21)	12 号	煤层	12.7 (19)	14 号	煤层	18 (18)
	顶板	32 (9)		顶板	26 (4)		顶板	23 (1)		顶板	31 (2)
	底板	37 (19)		底板	25 (3)		底板	33 (2)		底板	29 (5)
	夹矸	36 (5)		夹矸	26 (3)		夹矸			夹矸	40 (11)

注：括号内为样品数。　　(据张国斌，2001)

据张国斌的估算，9 号可采煤层镓的储量为 1181.79 t，直接底板岩石中镓的储量为 4257.34 t，总储量为 5439.12 t。

9 号煤层顶、底板及夹矸的岩性从炭质泥岩、泥岩、粉砂岩到沉凝灰岩均有分布。这些岩石中泥质为其主要成分，含量可达 90%，它们以各种粘土矿物形式存在。9 号煤中无机组分含量约占 25%以上，其中的粘土矿物就占 80%，显微镜下这些粘土矿物呈团块状和分散状。分析结果及显微镜下鉴定综合分析发现，随煤层中无机组分含量的增多，镓含量也呈升高趋势，二者呈正相关变化，尤其是粘土矿物含量增高时，镓含量也相应变高(表 9-18)。煤层顶底板及夹矸中镓含量变化情况也是如此。可见镓含量变化与煤层顶底板及煤中粘土矿物含量有密切关系。这种情况是否能证明煤中的镓存在于粘土矿物中还需要研究。如果镓真的存在于粘土矿物中，那么镓的亲生物性或被有机质吸附的问题是一个值得研究的问题。同时，8×10^{-6}～34×10^{-6}的镓存在于粘土矿物中，能否在煤的燃烧过程中活化出来富集到烟灰中被回收利用也是一个需要研究的问题。

表 9-18　9 号煤中镓与灰分和粘土矿物的关系

钻孔	灰分/%	无机组分/%		Ga 含量/10^{-6}
		矿物含量	粘土矿物	
11	23.67	12.4	10.9	8
19	40.80	27.8	27.8	34
19	46.30	36.7	34.2	30
22	37.89	21.8	19.9	22
22	32.02	26.1	18.5	18

(据张国斌，2001)

四、明矾石矿床中的镓

世界上明矾石矿床分布很广，主要在环太平洋带、印度洋带和地中海带中产出。明矾石是一种含铝的硫酸盐矿物，由于镓与铝具有亲密的关系，因此明矾石中常富集镓，成为镓资源的一种重要来源。我国浙江平阳矾山明矾石矿床中的镓就具有综合利用价值（梁祥济等，1998a）。矾山矿床是我国规模最大的明矾石矿床。据汤元龙（1992)、梁祥济等(1998b）的资料，该矿床产于下白垩统管头组上段内，管头组为一套中酸性火山碎屑岩、火山熔岩及沉凝灰岩。成矿构造为一典型的火山口构造（图 9-15)。

如图 9-15 所示，矾山明矾石矿床矿体呈层状、似层状，受火山岩层面控制，产状与火山岩地层一致，呈弧形展布，向火山口方向倾斜，倾角 20°～30°，断续延长 10 km，自北向南有坪棚岭、大岗山、水尾山、鸡笼山和马鼻山 5 个矿段。水尾山矿段位于矿区的中心部位，含矿性最好，规模最大。单个矿体一般数百米，最长达 2 km，与围岩界线清楚。

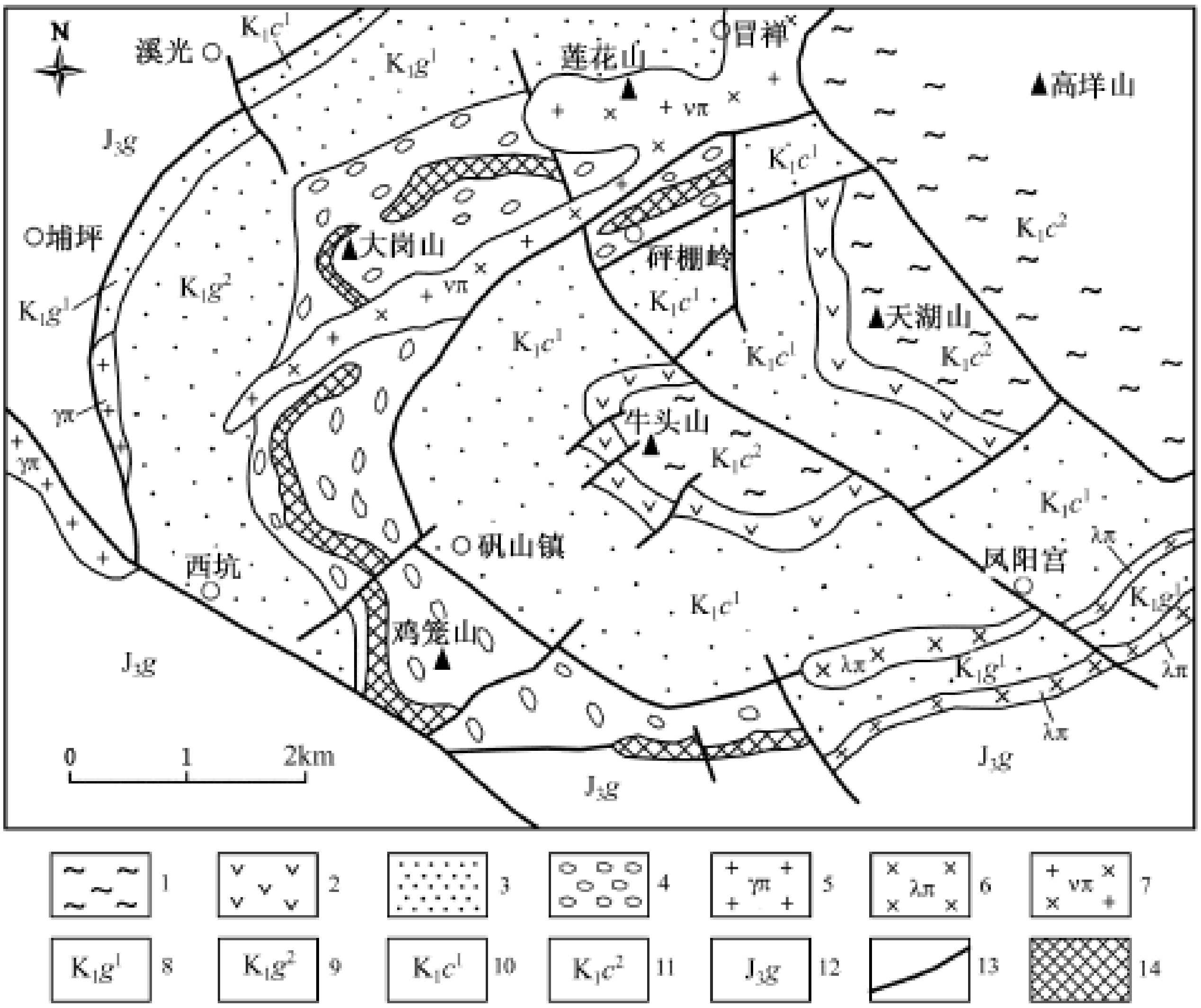


图 9-15　浙江平阳矾山明矾石矿床地质图

(据汤元龙，1992)

1—火山口 - 火山颈溢流相 + 火山爆发碎屑相；2—近火山口喷溢熔岩相；3—喷发沉积相；
4—火山喷发气液相 + 火山爆发泥相；5—花岗斑岩；6—石英斑岩；7—二长斑岩；
8—下白垩统管头组下段；9—管头组上段；10—下白垩统朝川组下段；11—朝川组上段；
12—上侏罗统晶屑熔结凝灰岩；13—断层；14—明矾石矿体

矿体平均厚度为 34.7m，单层平均厚度为 5.88m，含明矾石 46.78%，K_2O 含量为 4.31%。明矾石分甲明矾石和钠明矾石两种，二者比例为 4∶1～9∶1。1、2、3 号矿体含钠明矾石较高，4、5、6 号矿体富含甲明矾石，占明矾石含量的 90%。

矿石矿物组成主要有明矾石、石英、叶蜡石、绢云母、高岭石，少量赤铁矿、玉髓、磁铁矿、镜铁矿，微量的锆石、钛铁矿、榍石、石榴子石、白云母、方铅矿、闪锌矿、萤石和方解石。矿石结构有砾状、砂状、显微鳞片状、粒状和变余凝灰结构，矿石构造有致密块状、角砾状、片状和层状构造。根据结构构造，将矿石划分为砾状矿石、粗粒矿石和细粒矿石三种类型。砾状矿石颜色多变，砾石成分主要为火山岩，形态复杂，大小不一，分选性差，砾石胶结物主要为明矾石和少量石英，明矾石呈片状细小晶体，大小为0.05～0.005mm，略具定向性。粗粒矿石中矿物较粗大，主要由明矾石、石英、高岭石、绢云母组成，明矾石呈叶片状、板状，晶体大小为 0.05～0.1mm，呈分散状及结核状定向分布，含量约 45%。细粒矿石中明矾石粒度为 0.005～0.01mm。

矿体顶底板蚀变较发育，主要有硅化、叶蜡石化、绢云母化、明矾石化、高岭石化，其中硅化、叶蜡石化最发育，蚀变体呈层状，与矿体相伴产出。

根据梁祥济等（1998a）的研究，该矿床形成温度为 50～450℃，成矿压力为 3×10^{-5}～780×10^{-5} Pa，成矿流体的 E_h 为 -0.08～0.24V，pH 值为 1～4，f_{S_2}为 1.32×10^{-24}～3.39×10^{-3}。矿床是含硫、钾、钠的酸性热液交代火山岩而形成的。

表 9-19 为该矿床矿石、矾浆及灰渣的化学成分和镓含量（梁祥济等，1999）。可以看出，砾状矿石含镓为 22×10^{-6}，粗粒矿石含镓 25×10^{-6}，矾化凝灰岩含镓 38×10^{-6}，相对于镓的地壳克拉克值，矿石含镓并不高。明矾石生产过程中产生的矾浆含镓 87×10^{-6}，冶炼炉灰含镓 44×10^{-6}，矾渣含镓 23×10^{-6}。说明在生产过程中，镓大幅度富集。根据梁祥济等（1999）的实验研究，这种镓可以被回收。

表 9-19　矾山明矾石矿床化学成分（%）及镓、钒含量

样品号	样品名称	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
硐 2	砾状矿石	39.08	20.25	0.57	0.13	4.70	0.18	< 0.01	5.88	0.24
270 段 5 - 2	粗粒矿石	33.95	22.08	0.59	0.52	3.65	0.05	0.04	6.45	0.50
围 3 - 2	矾化凝灰岩	50.27	15.40	0.83	0.16	6.24	0.33	0.04	4.29	0.24
F3	矾浆	17.14	56.30	0.48	0.02	5.32	0.13	0.04	3.27	0.08
F2	炉灰	35.28	33.26	0.78	0.07	6.34	1.28	0.26	6.47	0.62
F1	矾渣	70.50	14.15	0.90	0.27	1.18	0.10	0.07	1.18	0.10

样品号	样品名称	MnO	P_2O_5	H_2O^+	CO_2	SO_3	合计	Ga/ 10^{-6}	V/ 10^{-6}
硐 2	砾状矿石	< 0.01	0.45	7.68	0.22	21.20	100.58	22	185
270 段 5 - 2	粗粒矿石	0.01	0.20	8.02	0.10	23.87	100.03	25	189
围 3 - 2	矾化凝灰岩	0.01	0.61	5.52	0.19	15.81	99.94	38	375
F3	矾浆	0.01	0.88	5.34	0.14	10.61	99.76	87	841
F2	炉灰	0.02	0.44	3.06	0.28	11.89	100.05	44	299
F1	矾渣	0.01	0.27	3.20	0.19	3.40	99.57	23	244

（据梁祥济等，1999）

除了以上几种类型的含镓矿床，一些与碱性岩有关的岩浆矿床，磷灰石 - 霞石矿石中也常富集有 0.01×10^{-6}～0.04×10^{-6}的镓，由于这类矿床较少见且利用上存在不少问题，因此这里就不再详细描述。

本章小结

(1) 在分散元素家族中，镓的地壳克拉克值是最高的，但它也是最分散的，形成的独立矿物数量最少，到目前为止，全世界共发现了两种镓矿物。

(2) 镓元素的地球化学性质具有亲氧和亲硫的双重性质，亲氧性表现为镓与铝具有相似的地球化学性质，岩石中的镓主要替代造岩矿物中的铝。亲硫性表现为镓与二价锌、铁具有相似的地球化学性质，常替代闪锌矿中的锌或铁。

(3) 镓富集的矿床类型是多样的。① 以一水硬铝石为主要工业矿物的沉积型铝土矿；②铅锌矿床；③ 含镓煤矿；④ 明矾石矿床；⑤ 某些与碱性岩浆有关的磷灰石 - 霞石矿床。

(4) 并非所有类型的铅锌矿床都富镓，与岩浆活动及火山活动有关的铅锌矿床含镓很低，不具工业利用价值，只有热水沉积及沉积改造成因的铅锌矿床中的一部分才是富镓矿床；煤中的镓含量一般并不特别高，只有含镓煤在集中使用中产生的烟灰及灰渣经过二次

富集后才能被利用，因此严格地讲，煤矿并不是富镓矿床。由此来看，镓富集的矿床类型具有专属性特点。

(5) 富镓矿床中，镓只存在于几种专门的矿物中。铝土矿中的镓存在于一水硬铝石中，富镓的铅锌矿床中，镓主要存在于闪锌矿中，明矾石矿床中的镓主要存在于明矾石中。因此，我们认为，镓的富集具有矿物类型的专属性。

(6) 镓富集成矿机制的研究还相当薄弱，大部分铝土矿和铅锌矿中镓的含量及资源量都还不十分清楚；镓的回收利用技术虽已成熟，但其回收率只有30%左右。

第十章 铼的地球化学

第一节 铼的基本物理化学性质和矿物

一、基本物理化学性质

铼（rhenium）是元素周期表中第六周期、第七副族中75号元素。早在1872年门捷列夫就预言了自然界存在75号元素，并将其命名为“类锰元素”（eka - manganese，后来在1906年改称 dvi - manganese）。1925年德国科学家 V. Noddak、I. Noddak 和 Berg 在研究乌拉尔铂矿石时发现铼。几个月后，J.G.F. Druce 和 Loring 在研究软锰矿和粗锰化合物时也发现了铼。“铼”（rhenium）的命名源自德国的莱茵省（Rhineland）。但直到1929年人们才注意到辉钼矿才是铼在自然界最主要的载体矿物，并首次从辉钼矿中得到第一克铼。铼的工业生产由 Frei 在1930年首次实现。

铼有29个同位素，但只有两个在自然界稳定存在，即^{185}Re和^{187}Re，它们的相对丰度分别为37.398±0.016，62.602±0.016。^{187}Re经β衰变为^{187}Os，衰变常数$\lambda = 1.666$（10^{-11} a^{-1}，半衰期4.16×10^{10}年。铼在纯相、总压10^{-4}～10^{-6}大气压下的50%凝聚温度为1818℃。铼的基本物理化学性质见表10-1。

表10-1 铼的基本物理化学性质

性质	参量	注	性质		参量	注
外层电子构型	[Xe] $4f^{14}5d^{5}6s^{2}$	[4]	氧化态		-1，+2，+4，+6，+7	[4]
原子数	75	[4]	离子半径（六配位）	4+	0.63 埃	[4]
原子量	186.207	[4]		5+	0.58 埃	[4]
密度	21.023g/cm^3	[4]		6+	0.55 埃	[4]
熔点	3180℃	[4]		7+	0.53 埃	[4]
沸点	5870℃	[4]	原子半径		1.371 埃	[5]
升华焓	769.9 kJ/mol	[4]	原子体积		8.9 cm^3/g atom	[5]
重结晶温度	1300～1500℃	[5]	电负性（3，5，7）		2，2.1，2.2	[4]
比热势（20℃）	0.0322 cal/g℃	[5]	晶格能（ReO_2）		55509 kJ/mol oxygen	[4]
杨氏模量	47000	[5]	电阻率（20℃）		$19.14\times10^{-6}\Omega\cdot m$	[5]
平均膨胀系数（20～1000℃）	6.8×10^{-6}	[5]	电导率		$16.4\times10^{-4}\Omega^{-1}cm^{-1}$	[5]
晶体结构	六方紧密堆积	[5]	晶格参数		c/a = 1.614～1.615	[5]
晶格参数（埃）	a = 2.755～2.760	[5]	晶格参数（埃）		c = 4.4493～4.458	[5]
电子亲和力 I-1	0.15 eV/atom	[4]	海水中的赋存形式		ReO_4^-	[4]

<table>
<tr><th colspan="2">性　质</th><th>参　量</th><th>注</th><th colspan="2">性　质</th><th>参　量</th><th>注</th></tr>
<tr><td rowspan="7">电离能</td><td>I_1</td><td>7.88 eV/atom</td><td>[4]</td><td colspan="2">元素主要形成过程</td><td>R (rapid) 过程</td><td>[4]</td></tr>
<tr><td>I_2</td><td>13.1 eV/atom</td><td>[4]</td><td colspan="3">同位素性质</td><td rowspan="6">[4]</td></tr>
<tr><td>I_3</td><td>26 eV/atom</td><td>[4]</td><td rowspan="2">同位素</td><td rowspan="2">相对原子丰度（%）</td><td rowspan="2">宇宙丰度 (atoms/10^6 Si)</td></tr>
<tr><td>I_4</td><td>37.7 eV/atom</td><td>[4]</td></tr>
<tr><td>I_5</td><td>51 eV/atom</td><td>[4]</td><td>^{185}Re</td><td>37.4</td><td>0.0193</td></tr>
<tr><td>I_6</td><td>65 eV/atom</td><td>[4]</td><td>^{187}Re</td><td>62.6</td><td>0.0324</td></tr>
<tr><td>I_7</td><td>79 eV/atom</td><td>[4]</td><td colspan="2">45.5 亿年前^{187}Re 丰度</td><td>0.0351</td></tr>
</table>

[1] Attendorn and Bowen (1997)； [2] Allegre and Luck (1980)； [3] Hirt, Herr, and Hoffmeister (1963)； [4] Li (2000)；[5] Lebedev (1962)。

二、铼的矿物

铼是极度分散的元素，在自然界很少有独立矿物形成 (Vlasov, 1966)。自然界中已发现的几个铼矿物和一些人工合成的铼化合物见表 10-2。铼的天然矿物主要是硫化物，少数氧化物。

表 10-2　铼的独立矿物和合成矿物

<table>
<tr><th>矿物</th><th>晶体化学式</th><th>发　现　地</th><th>结构</th><th>时间</th><th>文献</th></tr>
<tr><td>dzhezkasganite</td><td>Cu (Re, Mo) S_4</td><td>卡萨克斯坦含铜砂岩型 dzhezkasgan 铜矿床</td><td>类似 ReS_2 的结构</td><td>1962</td><td>[1]</td></tr>
<tr><td colspan="2">Re_2S_3</td><td colspan="2">美国 Stillwater 超基性岩体中 J - M. Reef 下部的富石墨辉石岩里，与磁黄铁矿和镍黄铁矿共生</td><td>1986</td><td>[2]</td></tr>
<tr><td colspan="2">(Cu, Fe) $(Re, Mo)_4S_8$</td><td>美国 Stillwater 超基性岩体中，以磁黄铁矿和镍黄铁矿的包体形式产出</td><td>ρ_{calc} = 7.34
F - 43m
a = 9.5408
Z = 4
V = 868.48</td><td>1989</td><td>[3]</td></tr>
<tr><td colspan="2">(Re, Mo, Fe, Cu) S_3
Re $(Mo, Cu, Fe)_2S_3$</td><td colspan="2">加拿大 Coldwell 杂岩体的磁黄铁矿中，与黄铜矿、hollingworthite (RhAsS), hessite (Ag2Te), paolovite (Pd2Sn), michenerite (PbBiTe), clausthalite (PbSe) 等共生</td><td>1991</td><td>[4]</td></tr>
<tr><td colspan="2">$(Pb_{0.87}Sr_{0.83}Y_{0.43})$
$(Ti_{14.4}Fe_{6.05}Re_{0.23}Mn_{0.23})$ O_{38}</td><td colspan="2">样品来自维也纳自然历史博物馆，产地不详，可能出自瑞士或意大利。产于石英中，或与石英和蚀变白云母共生，黑色，不透明，金属光泽，反光显微镜下呈白色，均质，反射率 17.5～19.7%，硬度 1100～1185VHN，比重 5，R3 - 晶系，a = 10.44，c = 20.82，Z = 3。属锶铁钛矿 - 铅锰钛铁矿族 (crichtonite - senaite)</td><td>1981</td><td>[6]</td></tr>
<tr><td colspan="2">Cu (Re_3, Mo) S_8</td><td colspan="2">1. 瑞典 Njuggtraskliden 前寒武纪富镍硫化物的超基性岩中，产于与辉砷镍矿、黄铜矿、镍黄铁矿、红砷镍矿和砷镍矿共生的磁黄铁矿中，与一未定名的矿物 [$(Ni, Pd)_5$ $(Te, Bi)_8$] 共同构成包体；2. 瑞典 Solvbacktjarn 加里东铀矿化石英岩中，与硫镍钴矿、斑铜矿、铜蓝和辉钼矿共生构成硫化物细脉穿插了层控的沥青铀矿层</td><td>1982</td><td>[7]</td></tr>
</table>

续表

矿物	晶体化学式	发 现 地	结构	时间	文献
人造化合物	Re_2S_7			1972	[5]
	ReS_2				
	$ReSe_2$				
	Re_2Se_7				
	Re_2O_7				
	ReS				
	Re				

[1] Poplavkov, Marchukova and Zak, 1962; [2] Volborth 等, 1986; [3] Tarkian 等, 1991; [4] Mitchell, Laflamme, and Cabri, 1989; [5] Ivanov, Poplavko and Gorokhova (1972); [6] Sharp 等, 1981; [7] Ekstrom and Halenius, 1982。

铼矿物除产于超基性岩中与铂族金属矿物共生外，也在表生带和热液矿床中产出。世界上第一个发现的铼矿物——Dzhezkasganite，产于卡萨克斯坦中部的含铜砂岩型 dzhezkasgan 铜矿床中。其中铼已经在局部达到工业品位，这可能是迄今有报道的为数不多的一个铼矿床。

第二节　铼的宇宙化学和地球化学丰度及分布

铼的凝聚温度极高，是最先从太阳星云中凝聚的元素之一。铼在宇宙地球化学分类中属难熔的高度亲铁元素（highly siderophile element）。高度亲铁的地球化学习性，使铼在以后的增生和熔融事件中进入金属相。铼在地壳和地幔中相对地核呈现强烈亏损（表 10-3），因为，在地球早期的成核过程中，大多数的铼都已经进入铁镍合金的地核。今天地壳和地幔中铼的丰度是在地球成核后不久，由相当于球粒陨石的物质加积到地球地幔所造成的 (Morgan，1986)。在以后的地壳、地幔分异过程中，由于铼是中等不相容元素（相容程度相当于稀土元素 Yb)，因此铼在地壳中较地幔更为富集，铼的地壳克拉克值高于其在地幔的丰度（表 10-4)。

表 10-3　铼的宇宙丰度和地球化学丰度

陨石/ 岩石	丰度/ 10^{-9}		矿物	含量/ 10^{-9}		
	范围	平均		样品数	范围	平均
太阳系 [3]	5.07×10^{-2} atoms/ 10^6 Si		辉钼矿 [5]	19	2.0～230 ppm	42 ppm
CI 球粒陨石 [3]	36.5		辉钼矿 [6]		0.6～21 ppm	最高 # 0.25%
CM [3]		46	辉钼矿 [7]		0.01～0.2%	
CO [3]		55	辉钼矿 [8]		0～1.88%	114 ppm
CV [3]		65	铬铁矿 [7]		20	
H [3]		70	黄铜矿 [8]	62	0～4000	860
L [3]		40	黄铁矿 [8]	60		300
LL [3]		30	黝铜矿 [8]		0～200	
EH [3]		52	斑铜矿 [8]			45000^

续表

陨石/岩石		丰度/10^{-9} 范围	丰度/10^{-9} 平均	矿物	含量/10^{-9} 样品数	含量/10^{-9} 范围	含量/10^{-9} 平均
石 3	EL [3]		47	方铅矿 [8]			200
石 3 非球粒陨	Juvinnas	eucrite	9700	磁黄铁矿 [8]			150
石 3 非球粒陨	Johnstown	Diogenite	60000	闪锌矿 [8]			50
石 3 非球粒陨	Kenna	Ureilite	69	辉铜矿 [8]		0～4000	
普通球粒陨石 [1]		30～80	57	石油 [3]			< 200
铁陨石 [1]		5～5000	2500	大洋锰结核 [3]		1	
月球 [1]		0.002～2		火山喷气 [3]	6	< 0.1～8	3.3
地球地核 [9]			291	远洋粘土 [3]			0.3
地球外核（5.5%内核结晶后）[9]			164	褐藻（干重）[3]			13
原始地幔 [10]			0.26	页岩 [3]			0.4
原始地幔 [3]			0.28*	花岗岩 [1] [3]		0.5～0.6	
大洋平均 [12]			0.00742	MORB [3]			1.1
大陆地壳 [11]			0.390	纯橄岩 [1]			0.43
大陆上地壳 [3]			0.5	拉斑玄武岩 [1]			0.6

* 0.003（CI 球粒陨石（重量丰度比 0.003 = Ir（二辉橄榄岩）/ Ir（CI 球粒陨石））；# 在瑞典北部 Lainejaur 的辉钼矿中发现。[1] Luck, Birck and Allegre（1980）；[2] Luck and Allegre（1983）；[3] Li（2000）；[4] Allegre and Luck（1980）；[5] Hirt, Herr, and Hoffmeister（1963）；[6] Lebedev（1962）；[7] Malouf and Zimmerley（1962）；[8] Ivanov, Poplavko and Gorokhova（1972）；[9] Roy - Barman, Luck and Allegre, 1996；[10] Morgan, 1986；[11] Esser, and Turekian, 1993；[12] Anbar et al., 1992。

表 10-4 铼在各类岩石和矿物中的丰度

地质样品	含量/10^{-9} 样品数	含量/10^{-9} 范围	含量/10^{-9} 平均	备注	地质样品	含量/10^{-9} 样品数	含量/10^{-9} 范围	含量/10^{-9} 平均	备注
花岗岩（岩石标样 G - 1）		0.56		[1]	安山岩	美国 Guana Valley		0.34	[1]
花岗岩（岩石标样 G - 1）	6	0.52～0.84	0.67	[2]	拉斑玄武岩	美国 Columbia River		0.84	[1]
辉绿岩（岩石标样 W - 1）	2	0.41～0.44	0.42	[1]	霞石岩	澳大利亚 Delegate		0.27	[1]
辉绿岩（岩石标样 W - 1）	5	0.56～0.84	0.71	[2]	麻粒岩包体	澳大利亚 Delegate		0.37	[1]
二长岩			0.18	[2]	榴辉岩包体		0.35～2.38		[1]
二长辉长岩			0.36	[2]	角闪石榴辉岩包体	澳大利亚 Delegate		0.089	[1]
亏损型橄榄岩		0.003～0.046		[1] [12]	金伯利岩	南非金伯利矿		0.069	[1]
富集型橄榄岩		0.108～0.43	0.260	#	橄长岩			0.31	[2]
黑云母花岗岩			0.22	[2]	流纹岩			1.14	[2]
混染的纯橄岩			0.16	[2]	斑岩			0.29	[2]

续表

地质样品	含量/ 10^{-9}			备注	地质样品	含量/ 10^{-9}			备注
	样品数	范围	平均			样品数	范围	平均	
MORB	19	0.330～1.470	0.927	[3]	钠闪碱流岩			0.33	[2]
OIB	48	0.100～0.642	0.350	[3]	石榴二辉橄榄岩			1.15	[5]
碧玄岩	21	0.195～0.860	0.470	[8]	石榴二辉橄榄岩中石榴石			12.00	
科马提岩	11	0.133～1.258	0.537	[10]	黑色页岩		56～285		[12]
石英砂岩		0.021～0.034		[12]	页岩		0.009～0.051		[12]
辉绿岩		0.42		[12]	矿化黑色页岩		最高可达 33×10^{-6}		[12]
麻粒岩		0.37		[12]	花岗岩		0.22～0.56		[12]
玄武岩		0.5～1.5		[12]	夏威夷苦橄岩		0.73		[11]
细粒片麻岩		0.1117		[13]	粗粒片麻岩		0.0554		[13]
黑云母		0.0583		[13]	磷铁镍陨石		1.89～29.92		[9]
钛铁矿	3	3.604～6.848	5.711	[7]	磁铁矿		1.3～125		[9]
钛铁尖晶石	3	0.440～0.989	0.803	[7]	铬铁矿		0.1～7.44		[9]
尖晶石		3.65～7.43		[9]	石榴子石		12.6		[9]
橄榄石		0.120～0.442		[9]	MORB 中硫化物		2.4～468		[9]
榴辉岩中金刚石包含的 MSS		52～370		[9]	橄榄岩中金刚石包含的 MSS		0.3～2550		[9]
黄铜矿		0.085～0.116		[9]	辉钼矿		2.39×10^{-9}～4200×10^{-6}		[9]
磁黄铁矿		70～350		[9]	斑铜矿		0.06～0.18		[9]
黄铁矿		0.09～99.99		[9]	陨硫铁矿		0.51～1.07		[9]

[1] Morgan and Lovering, 1967; [2] Morris and Fifield, 1961; [3] Hauri and Hart, 1997; [4] Morgan, 1986; [5] Roy - Barman, Luck and Allegre, 1996; [6] Martin, 1991; [7] Puchtel, Brugmann and Hofmann, 1999; [8] Marcantonio, Zindler et al., 1995; [9] Righter, Walker and Warren, 2000; [7] Puchtel, Brugmann and Hofmann, 2001; [11] Bennett, Norman and Garcia, 2000; [12] Morgan, 1999。 # 来自 [1] [4] [6] 综合。

地壳也具有高的 Re/ Os 比，具有较地幔更富放射性成因的锇同位素组成。铼的宇宙丰度和地球化学丰度见表 10-3 和表 10-4，铼在陨石中的分布和分配见表 10-5。

铼在地球上绝大多数的岩石中的丰度小于 1×10^{-9} (表 10-3，表 10-4)，其中亏损型橄榄岩铼的丰度最低，可至 0.003×10^{-9}；其次为石英砂岩和页岩，通常低于 0.05×10^{-9}；再次是片麻岩。变质岩铼的分析数据很少，但可以肯定的是，铼的丰度与原岩和变质程度会存在一定的关系。在火成岩中铼的丰度在 $0.1\sim1.5\times10^{-9}$之间，通常小于 1×10^{-9} (表 10-4)。黑色页岩是所有岩石中铼含量最高的岩石，通常从 $n\times10\times10^{-9}\sim n\times100\times10^{-9}$，对有些具镍钼的黑色页岩，其中的铼含量可达 33×10^{-9} (表 10-4)。

铼的地球化学性质与钼十分类似，因此铼常常在钼的硫化物——辉钼矿中呈类质同象出现，含量从 $n\times10^{-6}$到 1.88% (表 10-3、表 10-4)。辉钼矿也是迄今最重要的铼的载体矿物。铼也具有中等的亲铜地球化学性质，对硫化物的相容性类似铜，因此铼在硫化物中一般具有较高的丰度，但是变异性也非常大 (表 10-3、表 10-4)。铼在硅酸盐矿物中除石

榴子石外通常没有明显的富集，但在一些氧化物中，像磁铁矿、铬铁矿、钛铁矿和尖晶石中往往有很高的富集（表 10-4）。此外有报道铼在一些稀土矿物（如 gadolinite）、锆石和钽铁矿中也有较高的丰度（Ivanov 等，1972）。

铼在陨石中的丰度，一般都高于地球原始地幔两个数量级以上（表 10-3、表10-5）。铼在陨石中的分布总是优先富集在金属相中，其次是难熔的 CAI 包体中（表 10-5）。

表 10-5　铼在陨石中的分布和分配

<table>
<tr><td colspan="3">L 球粒陨石</td><td colspan="2">铁陨石 Cape York（ⅢAB）</td><td colspan="2">Allend（CV3）中 Fremdlinge</td></tr>
<tr><td>全岩</td><td>100%</td><td>40×10^{-9}</td><td>金属相</td><td>400×10^{-9}</td><td rowspan="2">Willy</td><td rowspan="2">70×10^{-9}</td></tr>
<tr><td>金属相</td><td>8.1%</td><td>590×10^{-9}</td><td>FeS</td><td>$<0.4\times10^{-9}$</td></tr>
<tr><td colspan="3" rowspan="2">Abee（EH4）</td><td colspan="2">非球粒陨石</td><td rowspan="2">Zelda</td><td rowspan="2">250×10^{-9}</td></tr>
<tr><td>全岩</td><td>65×10^{-9}</td></tr>
<tr><td>全岩</td><td>100%</td><td>45×10^{-9}</td><td>CAI（group I）</td><td>710×10^{-9}</td><td rowspan="2">A37A</td><td rowspan="2">2000×10^{-9}</td></tr>
<tr><td>金属相</td><td>21%</td><td>187×10^{-9}</td><td>CAI（group III）</td><td>940×10^{-9}</td></tr>
</table>

CAI：陨石中富 Ca、Al 的包体，Li（2000）。

第三节　铼在地质作用过程中的行为

铼在大多数的自然过程中与钼紧密共生，而辉钼矿是自然界特有的含铼重要矿物（Ivanov 等，1972）。铼的高度亲铁、中等亲铜和中等不相容地球化学习性决定了铼在地质作用过程中的行为。由于地质地球化学环境和过程本身的多样性和复杂性，使铼在不同的环境和过程中表现出不同的地球化学行为。

一、岩浆作用

早期，Rankama and Sahama（1950）认为铼像其它亲铁元素一样，富集在岩浆早期分异结晶的硫化物中，而早于硫化物结晶的氧化物和硅酸盐矿物明显贫铼，含量低于 0.1×10^{-9}。类似地，铼在早期分离的铂族金属中的含量也很低。唯一的例外是铬铁矿，它通常含铼可达 20×10^{-9}。岩浆早期分异结晶的硫化物平均含铼 20×10^{-9}，是火成岩平均含量的 20 倍。因此他们认为在地球上部的岩石圈中，铼似乎是亲硫元素。

实际上，铼在岩浆作用过程中的行为取决于铼在不同体系的分配系数和它所处的环境，铼在体系中的含量则决定于源岩中铼的丰度和岩浆体系的演化过程。当上地幔发生部分熔融形成岩浆时，由于铼具有中等不相容性（不相容性相当于稀土元素 Yb），其硅酸盐-硅酸盐熔体分配系数小于 1（表 10-6），因此铼将优先进入岩浆熔体，铼在熔体中的丰度高于残留的地幔岩（Hauri and Hart，1997；Shirey and Walker，1998；Morgan，1999；Righter，Walker and Warren，2000）。但是，当源岩中有相当数量的石榴子石存在的话，如石榴二辉橄榄岩，石榴子石如果残留下来，将导致熔体亏损铼，而残留的地幔岩富集铼（Righter and Hauri，1998）。如果地幔部分熔融时有相当数量的硫化物残留下来，也将导致类似的结果（O’Neill 等，1995）。在岩浆结晶分异过程中，当优先富集铼的矿物相——磁铁矿、铬铁矿、尖晶石、硫化物等没有结晶时，铼将在岩浆中会逐渐富集；当上述富集铼的矿物开始结晶时，铼就进入上述结晶的矿物。而在岩浆发生硫过饱和，或者出现硫化

表 10-6　铼的分配系数

研究者	时间	实验体系	T/ ℃	F_{O_2}	分配系数 D_{Re}
O'Neill，Dingwell 等	1995	富 Fe 金属 - 硅酸盐熔体	1400	IW - 1	10^5
Walter，Newson 等	2000	富 Fe 金属 - 硅酸盐熔体	1400	IW - 1	$>8\times10^6$
Righter 等．	1998	橄榄石 - 硅酸盐熔体			0.01
Righter 等．	1995	透辉石 - 硅酸盐熔体			0.035
Righter and Hauri	1998	正交辉石 - 硅酸盐熔体			0.18
Righter and Hauri	1998	石榴子石 - 硅酸盐熔体			2～5
Jones	1995	液态金属 - 硅酸盐熔体	1250～1270	QFI - 1	2×10^3
Jones	1995	液态金属 - 固态金属			83
Jones	1995	硅酸盐 - 硅酸盐熔体			<1
Righter 等	1998	普通辉石 - 硅酸盐熔体			0.03～0.05
Righter 等	1998	长石 - 硅酸盐熔体			0.01
Righter，Chesley 等	1998	磁铁矿 - 硅酸盐熔体			20～50
Roy - Barman 等*	1994	硫化物熔体 - 硅酸盐熔体			1200
O'Neill，Dingwell 等#	1995	硫化物 - 硅酸盐熔体			10^4

注：*经验分配系数，利用玄武岩玻璃和其中硫化物的铼含量比值估算；#理论外推值。

物熔体不混溶时，铼都强烈倾向进入硫化物熔体或矿物，表现出较强的亲硫性。铼的亲硫性与铜相当（Burnham 等，1998）。由于铼在岩浆中的丰度常常低于 1×10^{-9}，而铼也只是中等不相容元素，因此仍然会有部分铼进入到早期结晶的硅酸盐矿物中。这样，铼在岩浆作用过程中通常形成不了具工业意义的富集。在有大量铂族元素矿物结晶时，铼可以进入铂族元素矿物形成较高程度的富集。流体相对铼的迁移具有重要影响，本文将在后面热液过程中叙述。

可以预料，当花岗岩的源岩含有大量黑色页岩时，形成的花岗岩可能有较高含量的铼。当岩浆侵入到富含铼的地层和岩石中，通过岩浆混染也可能使岩浆的铼丰度提高。无论在基性岩，还是在酸性岩中，铼似乎都没有特别明显的富集（表 10-4）。但是如果在基性岩浆或者在酸性岩浆中发生钼的矿化或富集，通常也有铼的明显富集。铼在岩浆作用过程中的显著富集常常是与辉钼矿化相伴生的。

二、变质作用

有关铼在变质作用中地球化学行为的研究极少，变质岩中铼丰度的报道也很少，因此现在只对已有的、少数研究做一扼要介绍。

对变质岩中铼丰度进行研究的样品，最早是来自基性火山岩中的麻粒岩包体和榴辉岩包体（Morgan and Lovering，1967）。以后为了评价铼 - 锇同位素体系在变质作用和风化作用中的稳定性，先后开展了一些变质岩铼的丰度研究（Walker et al.，1989；Peucker - Ehrenbrink and Blum，1998）。榴辉岩中铼的丰度为（0.090～2.38）$\times10^{-9}$（Morgan and Lovering，1967；Pearson 等，1995），麻粒岩中铼的丰度为 0.37×10^{-9}，片麻岩中铼的丰度为（0.0554～01117）$\times10^{-9}$（表 10-4）。至于铼随变质程度的增高，其地球化学活动性会增强没有人会怀疑，但是对铼在变质岩中将如何系统变化却知之甚少。虽然个别极其有限

的研究表明黑云母、长石和磁铁矿有可能是变质岩中铼的主要载体矿物（Peucker - Ehrenbrink and Blum，1998），**但总的来说，铼在原岩和变质岩中的赋存形式和主要载体矿物尚不十分清楚，铼在在变质作用进程中其赋存形式将如何随变质条件的变化而变化也了解很少。**

虽然关于铼在变质作用过程中的地球化学行为知道不多，但对若干太古宙、元古宙科马提岩成功的铼 - 锇同位素体系定年（Walker et al.，1988；Puchtel et al.，1999；Puchtel et al.，2001）**表明，在基性 - 超基性岩石的绿片岩相变质作用过程中，铼基本是不活动的；有迹象显示，当没有流体影响时，铼有可能在高达角闪岩相的变质条件下保持不活动**(Walker et al.，1989)。**通过对西伯利亚金伯利岩筒中太古宙榴辉岩包体铼 - 锇同位素测年的成功**（Pearson 等，1995），**证实铼在特定的条件下，甚至经历很高的温度、压力也能够在一定的尺度上（手标本）保持封闭和不活动。但是当有大量流体参与变质作用时，铼在变质作用过程中将发生显著的活动**（Walker et al.，1989），**铼 - 锇同位素封闭体系也遭到强烈扰动。**

三、表生风化和沉积作用

铼在自然状态下，一般只有 +4 **和** +7 **两种主要价态，在地表天然水体中以** ReO_4^- **形式存在**（Brookins，1986）。**铼在开放的大洋中的丰度为** $7.42\pm0.04\times10^{-12}$（Anbar et al.，1992），**在海水中的存留时间可长达** 0.75Ma。(Colodner et al.，1993；Morgan，1999)。**铼在氧化型沉积物和还原型沉积物中的丰度极为不同，在普通页岩和石英砂岩中的丰度分别为** (9～51) $\times10^{-12}$**和** (21～34) $\times10^{-12}$；**而在黑色页岩中的丰度为** (56～285) $\times10^{-12}$，**在富含硫化物的矿化黑色页岩中甚至可以达到** 33×10^{-6}（**表** 10-4），**在煤中的含量平均为** 50×10^{-9}（Bertine and Goldberg，1971）。**因此铼像钼一样，是一个对环境氧化还原条件极其敏感的元素，可以指示古海洋或水体的氧化还原条件**（Colodner et al.，1993；Crusius et al.，1996）。

铼在地表氧化条件下的存在形式 ReO_4^- **是可溶的，因此铼从风化的岩石中释放出来后，一般都会进入水体，然后经河流而进入海洋。当然，如果在迁移过程中遇到还原环境，铼将会沉淀下来。铼在世界江河中的平均浓度为** 0.37×10^{-12}，**仅为海水的二十分之一**（Colodner et al.，1993)。**由于铼的克拉克值仅为** 0.39×10^{-9}，**而且在地表绝大多数的岩石中丰度低于** 1×10^{-9}（**表** 10-3，**表** 10-4），**因此铼在地表风化过程的主要来源是铼含量高的黑色页岩、富铼的硫化物和氧化物，以及一些煤层。黑色页岩在风化过程中，可以释放其** 25%～64%**的铼到环境中，因此黑色页岩虽然不足地壳岩石的** 1%，**但质量平衡计算表明黑色页岩是大陆地壳重要的铼源**（Peucker - Ehrenbrink and Hannigan，2000）。**有报道俄罗斯的褐煤中铼含量有** (95～325) $\times10^{-9}$（Colodner et al.，1995）。**这样在燃煤过程中，铼被氧化为** Re_2O_7，**而** Re_2O_7 **在** 270℃**就可以挥发，因此铼也可以通过人类的途径进入地表水循环。石油也含有相当量的铼**（**表** 10-3），**因此燃油过程也可能是人类干扰地表铼地球化学循环的另一个途径。各种硫化物矿床（尤其是斑岩钼矿和斑岩铜钼矿）和煤矿的开采，以及人类生活、生产活动对黑色页岩的剥露，都会导致这些地质体加速风化，加速其中铼的氧化和迁移。喜马拉雅山造山运动使青藏高原地表隆起，导致青藏高原地区分布的黑色页岩加速风化，使更多的铼进入地表水体，进而进入海洋，影响了第四纪以来海洋的铼 - 锇地球化学循环**（Turekian and Pegram，1997）。

铼在含氧的海水中非常稳定，是一个不反应的守恒元素（Anbar et al.，1992）。在太平洋一个海水深度剖面，从水深 45 ～ 4700m 铼的浓度为 $7.20\pm0.03\times10^{-12}$～$7.38\pm0.03\times10^{-12}$，变化极小（Anbar et al.，1992）。但是，当水体转为还原条件时，铼将由氧化的溶解态还原为不可溶形式，从还原水体向沉积物中转移。Colodner 等（1995）对黑海海水中铼、钼、铀的比较研究表明，铼和钼的地球化学行为非常一致，在还原水体中既可以被颗粒物质吸附而沉淀，也可以由沉积物 - 水界面向下扩散，通过孔隙水进入沉积物。缺氧的黑海沉积物铼含量（20～60）$\times10^{-9}$，而含氧的海洋沉积物铼含量不到 1×10^{-9}。海洋中约有 40％的铼可以被还原而从孔隙水转入到富有机质的沉积物中（Colodner et al.，1993），其余 60％的铼进入亚氧环境（suboxic）沉积物和与热液循环有关沉积物中（Colodner et al.，1995）。Crusius 等（1996）对海洋沉积物中铼和钼富集机制的详细研究揭示，铼 - 钼的地球化学行为存在一些差异，铼优先在亚氧环境（无 O_2、无 H_2S）中还原、沉淀，钼则在更还原的缺氧环境（含 H_2S）中沉淀富集；在时间上铼的还原早于钼，而晚于铀。进一步的研究表明，在低的沉积速率环境中，当沉积底水变为富氧时，沉积物中的铼能够被活化而重新溶解、进入水体（Crusius et al.，2000）。

铼在沉积物和黑色页岩中的赋存状态至今仍然不清楚。根据铼和钼的在表生条件下的密切共生关系，表明有相当一部分铼可能以类质同象形式进入钼的矿物——辉钼矿、胶硫钼矿（jordisite）和硫钼铜矿（castaingite）中。但是，如果钼本身也没有独立矿物形成，铼的存在形式也就不可能依赖于钼的矿物。Helz 等（1996）通过对黑色页岩中钼的 K - 边延长 X 射线吸收精细结构（EXAFS）的研究，证实钼以含“Mo - Fe - S”键的硫化物形式和含“Mo - O”键与腐殖质结合的金属有机化合物形式存在于黑色页岩中，钼的平均氧化态界于 +4 和 +6 价之间。他们同时提出钼是在含 HS 的溶液中通过“硫桥”与过渡族金属（Fe、Ni）和有机分子直接形成共价键，因而不需要钼首先由 +6 价还原成 +4 价。鉴于铼和钼在电子结构、离子半径和地球化学性质等方面的相似性，推测铼也可以以类似钼的赋存形式存在于黑色页岩和沉积物中。

另外，在某些矿床的表生氧化带，有时也可以形成富铼的表生矿物相。Malouf and Zimmerley（1962）曾经报道在美国科罗拉多高原发现表生的蓝钼矿（ilzemanite）铼含量可达 0.2％，在亚利桑那州太阳谷矿（Sun Valley mine）与沥青铀矿共生的可溶性铼高达 0.005％～0.1％。

四、热液作用和火山喷气

Malouf and Zimmerley（1962）认为，铼在岩浆结晶主要阶段形成的矿物中只有 1×10^{-9} 的平均含量，铼的显著富集出现在伟晶岩和部分气成岩石（pneumatolytic rocks）中，如铌酸盐（columbate）、钽酸盐（tantalate）、钪钇石（thortveitite）、锆石（zircon）和硅铍钇矿（gadolinite）等。他们认为热液成因的岩石，一般铼含量很低。不过他们也指出，在挪威的硅铍钇矿中曾经发现铼高达 1100×10^{-9} 以及含铌酸盐、钽酸盐的伟晶岩平均含量 15×10^{-9} 的报道。虽然现在很少有人对伟晶岩及上述的矿物进行铼的分析，暂时无法直接验证他们的结论。但是最近关于铼的高温溶解实验似乎支持他们的结论。

Xiong and Wood（1999）在 ReO_2 的高温（500℃）溶解度实验中证实，在总压 55～80MPa、0.5～1.5mol 的 KCl 溶液中，铼在钾长石 - 白云母 - 石英 pH 缓冲区和很宽的氧逸度范围（Co - CoO～MoO_2 - MoO_3）内主要以 +4 价的 Re - Cl 络合物形式存在，铼的溶解度

强烈依赖 pH 和 Cl^- 浓度。因为 Re^{+4} 具有很高的离子势，是典型的硬酸，根据 Pearson“软硬酸碱”理论，硬酸将优先与硬碱络合，因此在地球化学过程中硬碱 F^-、Cl^-、OH^-、O^{-2} 将比软碱（S^{2-}、I、Br）对铼的溶解和迁移更重要。其次，如果改变 +4 价的 Re - Cl 络合物热液体系的氧逸度，不会导致 +4 价的含铼氧化物沉淀，但是对铼的硫化物和含铼的硫化物有重要影响，对含有这些硫化物的热液体系的铼的溶解度也有重要影响。再次，溶液稀释或混合是导致含 Re - Cl 络合物热液体系中含铼矿物沉淀的重要途径。根据他们的实验结果，铼在高温、高盐度、富氯贫硫化物的热液体系中具有很高的溶解度，大约有 30×10^{-9}，而且铼的溶解度强烈依赖氯离子的浓度，因此推断高温高盐度富氯贫硫化物的热液完全能够淋滤、溶解、活化和迁移铼；其次从含铼的地质体内循环的热液中沉淀的硫化物可能具有很高的铼含量。

关于在高温成矿过程或地球化学过程中铼气态迁移的可能性，无论实验或野外地质事实似乎都一致予以肯定。Bernard 等（1990）通过高温实验，认为铼与钼类似，在 600℃的岩浆流体中可以以气态的 $HReO_4$ 形式迁移。Korzhinsky 等（1994）在 Okhotsk 海的 Kudriavy 火山发现，在火山的高温喷气凝华物中，有铼的硫化物形成，它提供了一个金属铼可能以气态形式迁移的极好例证。其它类似的研究表明，铼在火山喷气物中可以非常富集，富集因子（火山喷气/火山岩）可达 5～8 倍（Symonds et al.，1987；Taran et al.，1985；Korzhinsky et al.，1994）。而铼的化学表明，铼的氧化物具有很高的蒸气压，如 ReO_2 在 1200℃、ReO_3 在 600℃、Re_2O_7 在 350℃就分别可以达到一个大气压的蒸气压（Bolshakov，1969）。因此在高温岩浆热液中，铼能够以气态氧化物的形式迁移。

另外，关于钨矿床中铼的赋存状态是值得注意的，因为钨矿的成矿流体常常是高温富氟 - 氯的岩浆热液，而且在矿床中常常有辉钼矿产出。对于那些与斑岩关系密切的钨矿床，尤其要注意其中铼的赋存状态和丰度。

第四节　铼的成矿作用和矿床类型

一、铼的成矿作用

根据铼的地壳丰度和地球化学性质，铼如果要从分散富集到形成矿床，从克拉克值富集到 1g/t 至少需要富集 5000 倍以上；如果从平均的 MORB 丰度富集到 1g/t，也至少需要富集 1000 倍以上。因此，任何一种单一的地球化学过程要使铼一次富集成矿的话，必须满足以下条件：第一，体系中铼的初始丰度足够高，体系中铼的量足够大；第二，可以使铼在不同相之间的分配系数大于 1000；第三，有足够的时间和稳定的条件完成富集过程；第四，有适当的载体或空间储存铼。对于内生地球化学过程，根据铼在不同体系的分配系数（表 10-6），可以发现只有两类过程能够满足分配系数大于 1000，即在（固态或液态）金属 - 硅酸盐熔体之间，以及（固态或液态）硫化物 - 硅酸盐熔体之间可以满足要求。前者仅出现在地球早期核幔分异过程中，后者在岩浆体系演化过程中常见。对于表生地球化学过程，在黑色页岩的沉积过程中，铼从水体进入沉积物可以富集上万倍（表 10-3，表 10-4）。对热液过程，铼的高度可溶性使热液成为溶解和搬运铼的有效介质（Xiong and Wood，1999）。因此从一般的理论和逻辑分析，可以看到最有希望能够形成铼矿的地球化学过程是：①岩浆硫化物形成过程；②缺氧沉积形成黑色页岩的表生过程；③热液过程。

早期，Noddack夫妇的研究发现，低温形成的热液硫化物铼的含量虽然低，但是在一些热液硒化物中铼的含量却相对较高。在热液结晶沉淀的后期阶段，铼在热液中能够以相对稳定的高铼酸根离子的形式存在，因此尽管有部分铼可以进入铌酸盐、钽酸盐、钼酸盐和钨酸盐的矿物中，但在有重金属离子存在时铼会优先进入结晶的硫化物相（Malouf and Zimmerley，1962）。因此热液硫化物自然成为铼的载体矿物。当有辉钼矿形成时，辉钼矿是铼最理想的载体。

铼在辉钼矿中含量的高低与辉钼矿多型之间的转变没有明显的成因联系。α-辉钼矿和β辉钼矿都可能含有较高的铼。通过对前苏联各种成因类型矿床中辉钼矿的系统研究，发现在单个矿床和在同一类型的不同矿床中，铼的含量总是多变的；在中温成矿阶段形成的辉钼矿或在中温矿床中的辉钼矿，其铼的含量一般比高温阶段或高温矿床中的辉钼矿高；辉钼矿中铼含量与硒的含量呈正相关（Ivanov et al.，1972）。根据铼与钼、硒的共生关系，似乎暗示在热液过程中当硫和钼相对亏损时，有利于铼和硒的超常富集；至少由于硫和钼的减少，在同样情况下会使铼和硒显得相对富集。

尽管现在多数人一致认为斑岩铜钼矿床是铼的最重要载体，但是对斑岩钼矿和斑岩铜钼矿床中铼是如何迁移和沉淀的却知之甚少。将铼与钼进行类比，是一件非常自然的事。根据目前对斑岩矿床成矿流体、成矿物质来源和成矿模式的研究，可以推断斑岩铜钼矿床中高含量的铼可能来自俯冲带的地幔楔、再循环的洋壳和重熔的下地壳（Sawkins，1990；McCandless and Ruiz，1993；McInnes et al.，1999），铼可能是以氯的络合物形式（Xiong and Wood，1999）或气态的$HReO_4$形式（Bernard et al.，1990）在高温高盐度的超临界成矿流体中迁移，在到达近地表的环境时由于流体不混溶、天水稀释和水岩反应导致铼钼沉淀，铼大量进入辉钼矿。

二、铼的矿床类型

目前有报道的铼矿床仅有一个，是20世纪60年代在前苏联卡萨克斯坦Dzhezkasgan含铜砂岩型铜矿床中发现的，铼赋存在斑铜矿、黄铜矿、方铅矿、辉铜矿和闪锌矿中。其它的铼矿床都是伴生铼矿。而铼矿床中最主要的工业类型是与斑岩铜钼矿床伴生的铼，其次是产于超基性岩中与铂族元素矿床伴生的铼（Morgan，1999）。鉴于在中国南方下寒武系的Ni-Mo-PGE硫化物富集层中，铼在个别地段的品位已经达到和超过工业品位，单个样铼最高达33×10^{-9}；其次在加拿大育空地区的泥盆系黑色页岩中铼也和铂族元素形成很高程度的富集（Horan et al.，1994）；再次东欧二叠系含铜砂页岩中的曼斯非尔德型多元素铜矿床中含铼极高，曾经从中提取过铼（Ivanov et al.，1972）。因此建议可能存在铼的黑色页岩型伴生矿床或独立矿床类型。当然这还需要以后研究和勘查的证实。

总之，随着铼分析技术的提高，铼的研究程度不断深入，研究的领域不断扩大，相信在一些硫化物矿床、氧化物矿床、黑色页岩和褐煤中，尤其是块状硫化物矿床中会发现含铼高的块段或矿体，甚至发现新类型的铼矿床。

第五节　铼的地球化学示踪

由于铼、锇是亲铜亲铁元素，与其它大离子亲石元素（Rb-Sr、Sm-Nd、U-Pb）在地球化学过程中的行为极为不同，它们在成岩成矿过程中高度倾向进入硫化物相，在地球的早

期核幔分异过程中进入铁镍合金的地核，因此 Re-Os 同位素体系在示踪硫化物形成和核幔互相作用有关的过程中，具有独到的优点（Morgan，1999）。铼的地球化学示踪主要体现在 Re-Os 同位素体系可以提供直接的成岩成矿时代信息，Re-Os 同位素、元素体系示踪成岩成矿物质来源和成岩成矿过程，以及作为高度亲铁元素探索核幔相互作用、壳幔相互作用、地幔过程、地幔柱 - 大陆岩石圈地幔相互作用、太阳系早期演化和行星演化。详情请参考以下文献（Shirey and Walker，1998；Righter，Walker and Warren，2000）。其次，根据铼在表生地球化学过程中的行为，能够研究古海洋沉积环境中的氧化 - 还原条件（Colodner et al.，1993；Crusius et al.，1996）。

利用 Re-Os 同位素体系测定黑色页岩成岩等时线年龄（Ravizza and Turekian，1989）和通过辉钼矿 Re-Os 同位素模式年龄得到成矿时代（Suzuki et al.，1996），都是 Re-Os 同位素体系成功应用的实例。

参 考 文 献

蔡长金．分散元素矿物鉴定表，北京：地质出版社，1977

曹志敏，温春齐，李保华等．首例独立碲矿床成因探讨．中国科学（B辑），1995（6）：647～654

常文保等．简明分析化学手册．北京：北京大学出版社，1981

陈多福，陈光谦，潘晶铭等．广东云浮大降坪超大型黄铁矿矿床的热水沉积特征．地球化学，1998，27（1）：12～19

陈多福，陈先沛，陈光谦等．热水沉积作用与成矿效应．地质地球化学，1997，4，7～12

陈儒庆，曹长春，阮贵华．广西煤的红外光谱特征．桂林工学院学报，1997，17（4）：349～358

陈儒庆，龙斌，曹长春．广西煤的稀土元素分布模式．广西科学，1996，3（2）：32～36

陈先沛，陈多福．广西上泥盆统乳房状燧石的热水沉积地球化学特征．地球化学，1989，（1），1～8

陈先沛．初论礁硅岩套——一种重要的含矿组合．地球化学文集．北京：科学出版社，1986，37～44

陈毓川，毛景文等．四川大水沟碲（金）矿床地质和地球化学．北京：原子能出版社，1996

陈志澄，俞受钧，符群策等．风化壳中腐殖酸与REE形成配合物的模拟研究．中山大学学报（自然科学版），1996，35（5）：102～107

程安进．安徽巢县二叠纪地层的硼镓含量及硼镓比．地层学杂志，1994，18（4）：299～300

崔艳合，彭明生，孙忠和等．得田沟金矿床成矿作用研究，中国地质科学院矿床地质研究所所刊，北京：地质出版社，1996

崔银亮，杨灿．云南勐腊新山菱铁-多金属矿床热水沉积成因．有色金属矿产与勘察，1997，6（5）：274～278

戴耕、李进惭、孙析，河南省铝土矿资源开发利用现状及其前景。地质与勘探，2000，36（3）：22～25

丁悌平．硅同位素地球化学研究进展．矿物岩石地球化学通讯，1990，（3）：99～101

丁振举，刘从强．碧口群热水沉积硅铁质岩地球化学特征与古流体作用．沉积学报，1999，（增刊）：706～711

段玉成．我国煤的稳定同位素组成特征．煤田地质与勘探，1995，23（1）：29～35

方适宜，郑大瑜．热水沉积成矿的主要控制因素及识别标志．铀矿地质，1993，9（4）：27～30

方维萱，刘方杰，胡瑞忠等．凤太泥盆纪拉分盆地中硅质铁白云岩-硅质岩特征及成岩成矿方式．岩石学报，2000，16（4）：700～710

方维萱，卢继英．陕西银硐子-大西沟菱铁银多金属矿床热水沉积岩相特征及成因．沉积学报，2000，18（3）：431～438

方正，Gesser，H．煤烟尘中镓的酸浸及一种泡沫海绵的提取．中南矿冶学院学报，1994，25（6）：762～766

高爱国．冲绳海槽南奄西热水活动区热水沉积成矿作用．矿物岩石地球化学通报，1998，17（4）：246～250

高亚辉，王大志，程兆第．锗对几种微藻生长的影响．台湾海峡，1997，16（1）：63～66

葛宝勋、李凯奇，河南登封白坪铝土矿古地貌控制．煤田地质，1992，20（4）：34～36

葛朝华，韩发．广东大宝山矿床喷气-沉积成因地质地球化学特征．北京：北京科学技术出版社，1987，39～67

韩德馨，任德贻，王延斌等．中国煤岩学．徐州：中国矿业大学出版社，1995，240～265

韩发，沈建忠．大厂锡矿床硅、氧同位素地球化学．矿物学报，1994，14（2）：171～180
韩润生，李元．会泽麒麟厂铅锌矿床深部找矿预测研究．昆明理工大学科研报告，2000，14～15
韩延荣，袁庆邦，李永华等．滇西大寨超大型含铀锗矿床成矿地质条件及远景预测．北京：原子能出版社，1994，3～12
胡凯，刘英俊，贾蓉芬等．低温条件下有机质富集金机理的实验研究．中国科学（B 辑），1993，23（8）：880～888
胡瑞忠，毕献武，苏文超等．对煤中锗矿化若干问题的思考．矿物学报，1997，17（4）：364～368
胡瑞忠，毕献武，叶造军等．临沧锗矿床成因初探．矿物学报，1996，16（2）：97～102
胡瑞忠，苏文超，戚华文等．锗的地球化学、赋存状态和成矿作用．矿物岩石地球化学通报，2000，19（4），215～217
胡善亭，杨起，康西栋．鸡西煤的无机地球化学研究。长春地质学院学报，1996，26（3）：327～331
黄明智，唐绍华．大厂锡矿矿石学概论。北京：北京科学技术出版社，1988，17～88
黄松，周卫宁，张锦章．江西银山铅锌矿床中镉镓铟的赋存状态及综合评价。桂林工学院学报，1998，18（1）：22～27
黄文辉，杨起，汤达祯等．华北晚古生代煤的稀土元素地球化学特征．地质学报，1999，73（4）：360～369
黄文辉，杨起，汤达祯等．枣庄煤田太原组煤中微量元素地球化学特征．现代地质，2000，14（1）：61～68
H．L．Barnes 主编．热液矿床地球化学（中译本，上下册）．北京：地质出版社，1985
J．P．Gatellier，J．R．Disnar（邓长平 译）．Au（Ⅲ）被沉积有机质还原为 Au（0）的动力学和机理．地质地球化学，1992，3：38～44
J．R．Disnar，J．F．Sureau（刘金钟 译）．金属成矿过程中的有机质—研究进展与展望．地质地球化学，1992，（3）：7～16
黎彤．岩石圈及其结构层的元素丰度．地质学报，1985，（3）：219～227
李保华，曹志敏等．大水沟蹄矿床成矿物理化学条件研究．地质科学，1999，34（4）：463 - 472
李朝阳，王京彬，肖荣阁等．滇西地区陆相热水沉积成矿作用．铀矿地质，1993，9（1）：14～21
李春阳．腾县煤田石炭二叠纪煤系锗镓分布特征．中国煤田地质，1991，3（1）：30～36
李峰，李雷，黄敦义．滇西含铜（多金属）菱铁矿床成矿规律．昆明理工大学学报，1996，21（1）：1～7
李胜荣，高振敏．华南下寒武统黑色岩系中的热水成因硅质岩．矿物学报，1996，16（4）：416～422
李胜荣，高振敏．湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征—兼论海相热水沉积岩稀土模式．矿物学报，1995，15（2）：225～229
李余华．临沧锗矿床地质特征．云南地质，2000，19（3）：263～269
李增学，魏久传，魏振岱等．含煤盆地层序地层学．北京：地质出版社，2000，81
梁祥济，廖志杰．平阳矾山明矾石矿床形成的一些势力学条件的研究．浙江地质，1998，14（1）：35～49
梁祥济，王福生．浙江平阳矾山明矾石矿床形成机理的实验研究．地质学报，1998，72（2）：162～171
梁祥济，王福生．明矾石矿床中钒、镓萃取实验和综合利用的建议．矿床地质，1999，18（3）：276～284
林景仟，谭东娟，于学峰等著．鲁西归来庄金矿成因．济南：山东科学技术出版社，1997
林丽，朱利东，张萌等．藻、有机质、粘土矿物富金成矿对比实验．地质学报，1999，73（1）：66～72
刘大锰，杨起，汤达祯．鄂尔多斯盆地煤显微组分的 micro-FTIR 研究．地球科学—中国地质大学学报，1998，23（1）：79～84

刘大锰，杨起，周春光等．华北晚古生代煤中黄铁矿赋存特征与地质成因研究．地球化学，1999，28（4）：340～350
刘国根，邱冠周，胡岳华．煤的红外光谱研究．中南工业大学学报，1999，30（4）：371～373
刘家军，刘建明，郑明华等．利用岩石地球化学特征判断西秦岭寒武系含矿硅岩建造的沉积环境．沉积学报，1998，16（4）：42～48
刘家军，郑明华，刘建明等．西秦岭寒武系金矿床中硅岩的地质地球化学特征及其沉积环境意义．岩石学报，1999，15（1）：145～154
刘建明，叶杰，张安立等．一种新类型热水沉积岩—产在湖相断陷盆地中的菱铁绢云硅质岩．中国科学（D辑），2001，31（7）：570～577
刘金钟，傅家谟，卢家烂．沥青、干酪根对水溶液中 Au^{3+} 的还原作用的实验研究．科学通报，1993，38（2-3）：2169～2173
刘金钟，许云秋．次火山热变质煤中 Ge、Ga、As、S 的分布特征．煤田地质与勘探，1992，20（5）：27～32
刘金钟，许云秋．伊敏煤田五牧场区热变质煤中锗的分布特征．中国科学院地球化学研究所研究年报，1989～1992，251～259
刘平．三论贵州之铝土矿——黔北铝土矿成矿时代、物质来源及成矿模式．贵州地质，1993，10（2）：105～113
刘平．四论贵州之铝土矿——黔中-川南成矿带铝土矿的稀散、稀土组分特征．贵州地质，1994，11（3）：179～187
刘平．五论贵州之铝土矿——黔中-川南成矿带铝土矿台矿岩系．贵州地质，1995，12（3）：185～203
刘平．黔中-川南石炭纪铝土矿的地球化学特征．中国区域地质，1999，18（2）：210～217
刘平．八论贵州之铝上矿——黔中-渝南铝土矿成矿背景及成因探讨．贵州地质，2001，18（4）：238～243
刘英俊．我国某些铝土矿中镓的若干地球化学特征．地质论评，1965，23（1）：42～49
刘英俊．中国含镓矿床的主要成因类型．矿床地质，1982，1（1）
刘英俊，曹励明，李兆麟等．元素地球化学．北京：科学出版社，1984，399～407
刘英俊、曹励明、李兆麟等．元素地球化学．北京：科学出版社，1984，378～387
刘英俊，于振凡．某地铝土矿中镓的地球化学特征．南京大学学报，1963，（1）：
刘英俊等．元素地球化学．北京：科学出版社，1984
刘志礼，刘雪娴，李朋富．藻类及其有机质的成矿作用实验．沉积学报，1999，17（1）：9～18
刘中凡，杜雅君．我国铝上矿资源综合分析．轻金属，2000，（12）：8～12
卢家烂，庄汉平，傅家谟等．临沧超大型锗矿床的沉积环境、成岩过程和热液作用与锗的富集．地球化学，2000，29（1）：36～42
卢静文，彭晓蕾，徐丽杰．山西铝土矿床成矿物质来源。长春地质学院学报，1997，27（2）：147～151
骆耀南，曹志敏，温春齐，李保华，徐仕进．大水沟独立碲矿床．成都：西南交通大学出版社，1996
骆耀南，曹志敏，．四川发现世界首例独立碲矿床．中国地质，1994（2）：2729
骆耀南等．四川石棉大水沟碲矿床地质特征与成因．四川地质学报，1994（2）
毛景文，陈毓川，雷蕴芬等．四川石棉县大水沟碲金属矿床辉碲铋矿研究．地质科学，1995，30（1）：47～52
毛景文，陈毓川等．四川省石棉县大水沟碲矿床地质、矿物学和地球化学．地球学报：1995（4）：617～624
倪志耀，莫怀毅．四川冕宁前寒武纪重晶石岩的地球化学特征．地球化学，1996，25（5）：512～519
M．Sohn and S．Rajski（李汉成译）．不同来源的腐殖酸对海水中 Cd（Ⅱ）的吸附作用．地质地球化学，

1992，3：31～37

Mukherjee K N 等．印度第三纪煤的痕量元素地球化学．国外煤田地质，1993，1，15～19

Mukherjee K N 等．印度早冈瓦纳煤中痕量元素的分布及有机与无机亲合性研究的统计方法．国外煤田地质，1993，3，25～28

聂凤军，张辉旭．碱性火成岩为主岩金矿床研究新进展．国外矿床地质，1997，3：1－36。

欧阳自远．天体化学．北京：科学出版社，1988，59～145

潘家勇，张乾，马东升等．滇西羊拉铜矿区硅质岩特征与成矿的关系．中国科学（D 辑），2001，31（1）：10～16

彭军，田景春，伊海生等．扬子板块东南大陆边缘晚前寒武纪热水沉积作用．沉积学报，2000，18（1）：107～113

彭玉鲸．吉林省石头口门硅岩之成因及构造环境．吉林地质，2000，19（4）：1～10

秦胜利．内蒙古胜利煤田锗矿床赋存规律及找矿方向．中国煤田地质，2001，9（3）：18～19

邱小平，高劢，钱会文和李立宝，冀西北金矿集中区成矿特征，北京：冶金工业出版社，1997

全国储量委员会，1987，矿产工业要求参考手册。北京：地质出版社，195～196

任德贻，许德伟，张军营等．沈北煤田煤中伴生元素分布特征，中国矿业大学学报，1999，28（1）：5～8

任战利．鄂尔多斯盆地热演化史与油气关系的研究．石油学报，1996，17（1）：17～24

邵靖邦，曾凡贵，王宇林等．平庄煤田煤中稀土元素地球化学特征．煤田地质与勘探，1997，25（4）：13～15

沈上越，魏启荣，程惠兰等．云南哀牢山两类硅质岩特征．科学通报，2000，59（9）：988～992

沈渭洲等．稳定同位素地质．北京：原子能工业出版社，1987

沈照礼．水文地球化学基础．北京：地质出版社，1986，13～17

宋天锐，丁悌平．硅质岩中的硅同位素（δ^{30}Si）应用于沉积相分析的新尝试．科学通报，1988，18：1408～1411

孙宝忠，徐贵忠，边千韬．内蒙古狼山霍各乞矿床条带状含铜石英岩成因的讨论．岩石学报，1997，13（2）：226～244

孙省利，高兆奎，魏晓辉等．西成铅锌成矿带泥盆系硅质岩地质地球化学特征与热水沉积成矿．西北地质，2000，33（2）：1～7

谭凤琴．广东仁化凡口铅锌矿西矿带矿石中主要伴生组分的研究．广东有色金属地质，1995，1～2，40～51

汤艳杰、贾建业、刘建朝，2001，豫西杜家沟铝土矿中镓的分布规律及控制因素浅析，地质与勘探，37（6）：9～12

汤艳杰、贾建业、刘建朝，2002，豫西地区铝土矿中镰的分布规律研究。矿物岩石，22（1）：15～20

汤元龙，1992，浙江苍南矾山破火山口与明矾石矿床成因机制研究。化工地质，8～16

佟伟，章铭陶．腾冲地热．北京：科学出版社，1989，155～156

涂光炽．中国超大型矿床（I）．北京：科学出版社，2000，154～157

涂光炽等．中国层控矿床地球化学（第三卷）．北京：科学出版社，1988，131～168

汪本善．我国某些煤中锗的成矿条件．地质科学，1963，4：198～207

汪毓煌．滇西褐煤伴生元素锗的富集及评价．煤田地质与勘探，1992，20（3）：24～30

王江海，颜文，常向阳等．陆相热水沉积作用—以云南地区为例．北京：地质出版社，1992，25～30

王江海，张丽彦．腾冲热水沉积金矿床硅质岩特征和金银赋存状态研究．矿物岩石地球化学通报，1996，15（1）：32～35

王兰明．内蒙古锡林郭勒盟乌兰图嘎锗矿地质特征及勘查工作简介．内蒙古地质，1999，（3）：16～20

王林江．云南木利锑矿床的成因．桂林冶金地质学院学报，1994，14（4）：350～354

王汝成等．四川石棉大水沟碲矿床的同位素地质研究．南京大学学报（自然科学版），1995（4）：617－624
王运泉，任德贻．煤中微量元素研究的进展．煤田地质与勘探，1994，22（4）：16～20
王中刚，于学元，赵振华等．稀土元素地球化学．北京：科学出版社，1989，310～313
隗合明．秦岭凤太矿田层控铅锌（铜）矿床的氧化硅产出特征及其硅质来源．矿床地质，1991，10（4）：301～311
魏俊浩，王思源，吕国芳等．华北地台南缘中元古代官道口群热水沉积硅质岩的地球化学特征．地球科学，1996，21（1）：99～102
吴国炎，1997，华北铝土矿的物质来源及成矿模式探讨。河南地质，15（3）：162～166
吴海鸥，陈儒庆，林刚．煤的稀土元素地球化学．桂林冶金地质学院学报，1994，14（3）：284～294
吴荣楠．锗与锗市场．江苏地质科技情报，1993，6：15～16
伍大茂，吴乃苓，郜建军．四川盆地古地温研究及其地质意义．石油学报，1998，19（1）：18～23
夏邦栋，钟立荣，方中等．中国南方早二叠世孤峰组层状硅质岩成因．地质学报，1995，68（2）：125～137
夏学惠．辽东地区硫铁矿床中电气石岩热水沉积剖面结构序列．岩石学报，1997，13（2）：215～225
谢桂青，胡瑞忠，方维萱等．云南墨江金矿床硅质岩的地质地球化学特征及其意义．矿物学报，2001，21（1）：95～101
徐文，矿物包裹体中水溶气体成分的物理化学参数图解．矿产与地质，1991，(3)：200－206
徐跃通，胡文，徐克勤等．浙西石炭纪层状硅质岩地球化学特征及其意义．地层学杂志，1997，21（1）：47～54
徐跃通，周保华，黄福生．山东平阴地区中元古代层状硅质岩热水沉积地球化学特征及沉积环境意义．北京大学学报（自然科学版），1997，33（2）：167～174
徐跃通．江西永平地区石炭纪硅质岩成因、地球化学特征及沉积环境．大地构造与成矿学，1996，20（1）：20～28
徐跃通．信江盆地石炭纪硅质岩地球化学特征及沉积环境意义．地质科学，1998，33（1）：39～50
徐跃通．浙江西裘晚元古代层状硅质岩热水沉积地球化学标志及其沉积环境意义．地球化学，1996，25（6）：600～608
许琪，韩德馨，金奎励等．煤中 49 种元素含量与煤岩组分和煤化程度的关系．中国矿业大学学报，1990，19（3）：48～57
许琪．中国煤中伴生元素的聚集与扩散．煤炭学报，1991，16（1）：64～72
许志琴，侯立玮等．中国松潘－甘孜造山带的造山过程．北京：地质出版社，1992
薛春纪，祁思敬，郑明华等．热水沉积研究及相关科学问题．矿物岩石地球化学通报，2000，19（3）：155～163
薛春纪，祁思敬．南秦岭泥盆纪同生热水沉积环境的沉积学及地球化学信息．西北地质，1995，16（4）：37～51
杨成奎．云南东川滥泥坪矿区因民组顶部硅质岩成因及其找矿意义．地质找矿论丛，1996，(9)：27～35
杨玉卿，冯增昭．华南下二叠统层状硅岩的形成及意义．岩石学报，1997，13（1）：111～126
杨子元，Lawrence J D．论白云鄂博矿床含矿围岩—白云岩的热水沉积成因．地质找矿论丛，1994，9（1）：39～48
姚林波，高振敏，杨竹森等．渔塘坝硒矿床富硒硅质岩的成因．中国科学（D 辑），2002，32（1）：54～63
银剑钊．世界首例独立碲矿床的成矿机理及成矿模式．重庆：重庆出版社，1996
张国斌．大高庄井田煤系稀有元素赋存特征与开发利用前景．中国煤田地质，2001，13（2）：19～20
张军营，任德贻，王运泉等．煤中有机态微量元素含量与煤级的关系．煤田地质与勘探，2000，28（6）：11～12
张乾，张宝贵，潘家永等．粤西大降坪黄铁矿矿床热水沉积硅质岩特征及稀土模式．科学通报，1992，

17：1587～1592
张淑苓，王淑英，尹金双．云南临沧地区邦卖盆地含铀煤中锗矿的研究．铀矿地质，1987，3（5）：267～275
张淑苓，尹金双，王淑英．云南帮卖盆地煤中锗存在形式的研究．沉积学报，1988，6（3）：29～40
张招崇，李兆鼐．一个值得重视的金矿类型-碲化物型．贵金属地质，1994，3（1）：59-64。
赵振华，周玲棣，包志伟等．东坪式金矿——与碱性正长岩有关的改造型金矿床，第五届全国矿床会议论文集，北京：地质出版社，1993，312-314。
赵志根，冯仕安，唐修义．微山湖地区石炭-二叠纪煤的稀土元素沉积地球化学．地质地球化学，1998，26（4）：64～67
赵志根，唐修义，李宝芳．淮北煤田煤的稀土元素地球化学．地球化学，2000，29（6）：578～583
赵志根，唐修义，李宝芳．淮南矿区煤的稀土元素地球化学．沉积学报，2000，18（3）：453～459
赵志根，唐修义，杨起等．哈密、淮北煤变质程度与稀土元素的关系研究．中国矿业大学学报，2001，30（2）：165～169
赵志根，杨伟，唐修义．对《煤的稀土元素地球化学》一文的商榷．桂林工学院学报，1998，18（2）：157～160
中国地质矿产信息研究院．中国矿产．北京：中国建材工业出版社，1993，210～211
中国地质矿产信息研究院．中国矿产．中国建材工业出版社，1992，207～209
中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积学研究室．有机地球化学．北京：科学出版社，1982，293～296
中国科学院矿床地球化学开放研究实验室．矿床地球化学．北京：地质出版社，1997，248～256
中国矿床发现史广西卷编委会．中国矿床发现史·广西卷．北京：地质出版社，1996，91～93
中国矿床发现史江苏卷编委会．中国矿床发现史·江苏卷．北京：地质出版社，1996，82～83
中国人民武装警察部队黄金指挥部著．河北省东坪碱性杂岩金矿地质，北京：地震出版社，1996
周怀阳，叶瑛，沈中悦等．东太平洋中国开辟区沉积物中热水活动的矿物学及地球化学证据．地球化学，2001，30（4）：299～306
周令治．稀散金属手册．北京：中南工业大学出版社，长沙，1992
周永章，Chown，Guha J 等．粤西古水震旦系顶部层状硅质岩的热水成因属性．沉积学报，1994，12（3）：1～10
周永章，刘建明，陈多福．华南古海洋热水沉积作用研究概述及若干认识．矿物岩石地球化学通报，2000，19（2）：114～117
周永章．丹池盆地泥盆系热水成因硅岩的沉积地球化学特征．沉积学报，1990，8（3）：75～83
庄汉平，刘金钟，傅家谟等．临沧超大型锗矿床有机质与锗矿化的地球化学特征．地球化学，1997，26（4）：44～51
庄汉平，刘金钟，傅家谟等．临沧超大型锗矿床元素地球化学及金属元素有机/无机结合状态．自然科学进展，1998，8（3）：319～325
庄汉平，刘金钟，傅家谟等．临沧超大型锗矿床锗赋存状态研究．中国科学（D辑），1998，28（增刊）：37～42
庄汉平．银、锗、金超大型矿床的有机地球化学研究．广州：中国科学院广州地球化学研究所，1992
庄新国，向才富，曾树荣等．三种不同类型盆地煤中微量元素对比研究．岩石矿物学杂志，1999，18（3）：255～262
庄新国，曾树荣，许文东等．山西平朔安太堡露天矿9号煤层中的微量元素．地球科学—中国地质大学学报，1998，23（6）：583～588
Константинов В М．埃利吉煤产地煤和围岩中微量元素的含量域与查明金属矿床的地质前提的关系．国

外煤田地质，1996，1，30～36

Adachi M，Yamamoto K and Suigiaki R．1986，Hydrothermal chert and associated siliceous rocks form the northern Pacific：Their geological significance as indication of ocean ridge activity．Sedimentary Geology，47（1/2）：125～148

Afifi A M．1988，Phase relations among tellurides，sulfides and oxides：I Thermochemical data and calculated equilibria，Econ．Geol．，83：377－394

Afifi A M．1988，Phase relations among tellurides，sulfides and oxides：II Thermochemical data and calculated equilibria，Econ．Geol．，83：395－404

Allegre C J and Luck J M．1980，Osmium isotopes as petrogenic and geologic tracers．Earth Planet．Sci．Lett．，48，148～154

Allegre C J，Birck J L，Capmas F，and Courtillot V．1999，Age of the Deccan traps using 187Re－187Os systematics，Earth Planet．Sci．Lett．，170，197～204

Anbar A D，Creaser R A，Papanastassiou D A and Wasserburg G J．1992，Rhenium in seawater：conformation of generally conservative behavior．Geochim．Cosmochim．Acta，56，4099～4103

Arnorsson S．1984，Germanium in Icelandic geochermal systems．Geochem．Cosmochem．Acta，48：2489～2502 atics in meteorites：early chronology of the solar system and age of the galaxy．Nature，283，256～259．

Attendorn H G and Bowen R N C．1997，Radioactive and stable isotope geology．Chapman & Hall，New York．293～303．

Bennett V C，Esat T M and Norman M D．1996，Two mantle-plume components in Hawaiian picrites inferred from correlated Os-Pb isotopes．Nature，381，221～224．

Bennett V C，Norman M D and Gacia M O．2000，Rhenium and platinum group element abundances correlated with mantle source components in Hawaiian picrites：Sulphides in the plume，Earth Planet．Sci．Lett．，183，513～526．

Bernard A，Symonds R B and Rose W I．1990，Volatile transport and deposition of Mo，W and Re in high temperature magmatic fluids，Appl．Geochem．，5，317～326．

Bernstein L R and Waychunas．1987，Germanium crystal chemistry in hemitate and geothite from the Apex Mine，Utah，and some new data on germanium in aqueous solution and in stottite．Geochemica et Cosmochemica Acta，51，623～630

Bernstein L R．1985，Germanium geochemistry and mineralogy．Geochemica et Cosmochemica Acta，49，2409～2422

Bertine B K and Goldberg E D．1971，Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle，Science，173，233～235．

Bertine K K and Goldberg E D．1971，Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle．Science，173：233～235．

Birk D，White J C．1991，Rare earth elements in bitumious coals and underclays of Sydney Basin，Nova Scotia：Element sites，distribution and mineralogy．Int．J．Coal geology，19：219～251

Bolshakov K J．1969，The technology of rare and trace elements．Vol．2，613～663．Moscow．

Bostrom K，Rydell H，Joensuu O．Langbank：An exhalative sedimentary deposit．Econ．Geol．，1979，74：10002～10011

Brookings D G．1986，Rhenium as analog for fissiogenic technetium：Eh-pH diagram（25℃，1bar）constrains，Appl．Geochem．，1，513～517．

Burnham O M，Rogers N W，Pearson D G，van Caisteren P W and Hawkesworth C L．1998，The Petrogenesis of the eastern Pyrenean peridotites：an integrated study of their whole-rock geochemistry and Re-Os isotope composition．Cosmochim．Geochim．Acta，62，2293～2310．

Cameron A G W．1973，Abundance of the elements in solar system．Space Sci．Rev．，15：121～146

Canon R M，Gillam T M and Watson J J．1981，Evaluation of potential processes for recovery of metals from coal ash．

Oakridge National Lab ., Chemical Technology Division,

Chester R and Stoner J H . 1974, The distribution of Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Ga, Cr, V, Ba, Sr, Sn, Zn, and Pb, in some soil-sized particulates over the world ocean . Mar . Chem ., 2: 157～188

Chetty D and Frimmel H E . 2000, The role of evaporites in the genesis of base metal sulphide mineralization in the Northern Platform of the Pan-African Damara Belt, Namibia: geochemical and fluid inclusion evidence from carbonate wall rock alteration . Mineralium Deposita, 35: 364～376

Clayton R N . 1986, High temperature isotope effects in the early solar system . In: Vally et al eds . Reviews in Mineralogy . Houston: Pergamon Press, 16: 129～139

Clayton R N et al . 1972, Oxygen Isotope Exchange Between Quartez and water, J . Geophys . Res ., (17): 3057～3067

Colodner D, Edmond J and Boyle E . 1995, Rhenium in the Black Sea: comparation with molybdenum and uranium . Earth Planet . Sci . Lett ., 131, 1～15 .

Colodner D, Sachs J, Ravizza G, Turekian K K and Edmond J and Boyle E . 1993, The geochemical cycle of rhenium: a reconnaissance . Earth Planet . Sci . Lett ., 117, 205～221 .

Conzemius F J . 1984, Elementary partitioning in fly ash depositories and materiall balances for a coal burning facility by spark source mass-spectrometry . Environ . Sci . Technol ., 18: 12～18

Crusius J and Thomson J . 2000, Comparative behavior of authigenic Re, U, and Mo during reoxidation and subsequent long-term burial in marine sediments, Geochim . Cosmochim . Acta, 64, 2233～2242 .

Crusius J, Calvert S, Pedersen T and Sage D . 1996, Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition, Earth Planet . Sci . Lett ., 145, 65～78 .

Doe B R and Zartman R E . Plumbotectonics, The phanerozoic . in book: Geochemistry of Hgdrothermal Ore Deposits, ed . by Barnes H . L ., Wiley-Interscience, New York, 1979: 22 - 70

Ekstrom M and Halenius U . 1982, A new rhenium-rich sulfide from two Swedish localities . N . Jb . Miner . Mh ., 6～10 .

El Wakeel S K and Riley J P . 1961, Chemical and Mineralogical studies of deep-sea sediments . Geochim . Cosmochim . Acta, 25: 110～146

Ellam R M, Carlson R W and Shirey S B . 1992, Evidence from Re-Os isotopes for plume-lithosphere mixing in Karoo flood basalt genesis . Nature, 359, 718～721 .

Esser R K and Turekian K K . 1993, The osmium isotopic composition of the continental crust . Geochim . Cosmochim . Acta, 57, 3093～3104 .

Fleischer M . 1959, The geochemistry of rhenium, with special reference to its occurrence in molybdenite . Econ . Geol ., 54, 1406～1413 .

Fleischer M . 1960, The geochemistry of rhenium-addendum . Econ . Geol ., 55, 607～609 .

Friedman E et al . 1977, Data of geochemistry sixth edition, Washington

Fulignati P . & Sbrana A . 1995, Presence of native gold and tellurium in the active high-sulfidation hydrothermal system of the La Fossa volcano (Vulcano, Italy) . Journal of Volcanology and Geothermal Research, 86: 187～198 .

Gordon Jr M and Murata K J . 1952, Minor elements in Arkansas Bauxite . Econ . Geol ., 47: 169-179

Hauri E H and Hart S R . 1997, Rhenium abundances and systematics in oceanic basalts . Chem . Geol ., 139, 185～205 .

Helegeson H C . 1986, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures . Am . J . Sci ., 267: 729～904

Helz G R, Miller C V, Charnock J M, Mosselmans J F W, Pattrick R A D, Garner C D and Vaughan D J . 1996, Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence, Geochim .

Cosmochim . Acta, 60, 3631～3642 .

Hieronymus B, Kotschoubey B and Boulegue J . 2001, Gallium behaviour in some contrasting lateritic profile from Cameroon and Brazil . J . Geochem . Exploration, 72: 147～163

Hirt B, Herr W and Hoffmeister W . 1963, Age determination by the rhenium-osmium method . In: Radioactive dating, International Atomic Energy Authority, 55～58 .

Hofmann A W . 1988, Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust . Earth Planet . Sci . Lett ., 90, 297～314 .

Horan M F, Morgan J W, Grauch R I, Coveney R M . Jr, Murowchick J B et al . 1994, Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou provinces, China . Geochim . Cosmochim . Acta, 58: 257～265 .

Hu Rui-zhong, Bi Xian-wu, Su Wen-chao, et . Ge-rich hydrothermal solution and abnormal enirchment of Ge in coal . Chinese science bulletin, 1999, 44 (supplement 2): 257～258

Ivanov V V, Poplavko E M and Gorokhova V N . 1972, The Geochemistry of Rhenium . Internat . Geology Rev ., 14, 2 (book section), 1～105

Jickells T D, Church T, Veron A and Arimoto R . 1994, Atmospheric inputs of manganese and aluminum to the Sargasso Sea and their relation to surface water concentrations . Mar . Chem ., 46, 283～292

Jones J H . 1995, Experimental trace element partitioning . In: Rock physics & phase relations-A handbook of physical constants, T . Ahrens, Ed ., AGU Ref . Shelf 3, 73～104 .

Kamona A F, Leveque J, Friedrich, G . and Haack, U ., 1999, Lead isotopes of the carbonate-hosted Kabwe, Tsumeb, and Kipushi Pb-Zn-Cu sulphide deposits in relation to Pan African orogenesis in the Damaran-Lu ? lian Fold Belt of Central Africa . Mineralium Deposita, 34: 273～283

Ken Rubin, 1997, Degassing of metals and metalloids from erupting seamount and mid-ocean ridge volcanoes: Observations and predictions, Geochimca et Cosmochimica Acta, 61 (17): 3525～3542 .

Kopeykin V A . 1984, Geochemical features of the behaveiour of gallium in lateritization . Geochem . Int ., 21 (1): 162～166

Korzhinsky M A, Tkachenko S I, Shmulovich K I, Taran Y A and Steinberg G S . 1994, Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano . Nature, 369, 51～52 .

Lebedev K B . 1962, The chemistry of rhenium . Translated by Ronson, L . and Woolf, A . A . . Butter Worths, London .

Li Yuan-Hui . 2000, A compendium of geochemistry - from solar nebula to the human brain . Princeton University Press, New Jersey .

Lowry H H, Erickson W R . The densities of coexisting liquid and gaseous carbondioxide and the solubility of water in liquid carbon dioxide, J . Am . chem . . Soc, 1927, 49: 2729～2734

Luck J M and Allegre C J . 1983, ^{187}Re-^{187}Os systematics in meteorites and cosmological consequences . Nature, 302, 130～132 .

Luck J M, Birck L and Allegre C J . 1980, ^{187}Re-^{187}Os systemMalouf E E and Zimmerley S R . 1962, Mineralogical and geological occurrence of rhenium . In: Rhenium, 3 - 5 . Gonser B W ed ., Elsevier, New York .

Magenheim A J and Gieskes J M . 1992, Hydrothermal discharge and alteration in near surface sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California . Geochemica et Cosmochemica Acta, 56: 2329～2338

Marcantonio F, Zindler A, Elliott T and Staudigel H . 1995, Os isotope systematics of La Palma, Canary Islands: Evidence for recycled crust in the mantle source of HIMU ocean islands . Earth Planet . Sci . Lett ., 133, 379～410 .

Marchig V, Gundlach H, Moller P et al . Some geological indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal matalliferous sediments . Marine Geology, 1982, 50 (3): 241～256

Martin C E . 1991, Osmium isotopic characteristics of mantle-derived rocks . Geochim . Cosmochim . Aca, 55, 1421～

1434 .

McCandlee T E and Ruiz J . 1993, Rhenium-osmium evidence for regional mineralization in Southwestern North American . Science, 261, 1282～1286 .

Mclnnes B I A, McBride J S, Evans N J, Lambert, DD and Andrew, AS, 1999, Osmium isotope constraints on ore metal recycling in subduction zones, Science, 286, 512～516 .

Measures C I and Edmond J M . 1988, Aluminium as a tracer of the deep outflow from the Mediterranean . J . Geophys . Res ., 93: 591～595

Measures C I and Edmond J M . 1992, The distribution of aluminum in the Greenland Sea and its relationship to ventilation processes . J . Geophys . Res ., 97: 17787～17800

Mitchell R H Laflamme R H, and Cabri L J . 1989, Rhenium sulfide from the Coldwell complex, northwester Ontario, Canada . Mineral . Mag ., 53, 635～637 .

Morgan J W and Lovering J F . 1967, Rhenium and osmium aboundances in some igneous and metamorphic rocks . Earth Panet . Sci . Lett ., 3, 219～224 .

Morgan J W . 1965, The simultaneous determination of rhenium and osmium by neutron activation analysis, Anal . Chim . Acta, 32, 8 .

Morgan J W . 1986, Ultramafic xeoliths: clues to the Earth ' s late accretionary history . J . Geophys . Res ., 91, 12375～12387 .

Morgan J W . 1999, Rhenium . In: Encyclopedia of Geochemistry, C . P . Marshall, and R . W . Fairbridge, . Kluwer Academic Publishers . 547 .

Morris D F C and Fifield F W . 1961, Rhenium content of rocks, Cheochim . Cosmochim . Acta ., 25,

Mortlock R A and Froelich P N . Hydrothermal germanium over the Southern East Pacific Rise . Science, 1986, 231: 43～45

Mortlock R A, Froelich P N, Feely R A et al . Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal vents and plums . Earth and Planetary Science Letters, 1993, 119: 379～386

Murnane R J, Leslie B L and Hammond D E . Germanium geochemistry in the Southern California Borderlands . Geochem . Cosmochem . Acta, 1989, 53: 2873～2882

Murray R W, Buchholtz T, Brink M R, et al . 1991, Rare earth, major, and trace element in chert from the Franciscan complex and Montery group, California: Assessing REE source to fine grained marine sediments . Geochem . Cosmochem . Acta, 55 (7): 1875～1895

Naumov . 1971, Hand book of thermodgnamic data, 201～202

Nie F J . 1998, Geology and Origin of the Dongping Alkalic-Type Gold Deposit, Northern Hebei Province, P R China, Resource Geology, 48 (3): 139～158 .

Northrop D . A . and clayton R . N ., Oxygen Isotope Fractionation in System containing Dolomite, J . Geol ., 1966 (2): P174 - 196

O R Kulinenko . Relationship between germanium content and seam thickness in Paleozoic paralic coal basins of Ukraine . Internat . Geology Rew ., 1977, 19 (10), 1178～1182

Ohmoto H and Rye R . O . . Esotopes of Sulfur and carbon . in book: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, ed . by Barnes H L, Wiley-Interscience, New York, 1979: 509～567

O ' Neill H St C, Dingwell D B, Borisov A, Spettel B and Palme H . 1995, Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some implications for core formation and the mantle ' s early history, Chem . Geol ., 120, 255～273 .

Orians K J and Bruland K W . 1988, The marine geochemistry of gallium: a comparison with dissolved aluminum . Geochim . Cosmochim . Acta, 52, 2955～2962

Patterson D J . Geologic setting and genesis of cassiterite-sulfide mineralization at Rension Bell, western Tasmania, E-con, Geol ., 1981, 76: 359～483

Pearson D G, Synder G A, Shirey S B, Taylor L A, Carlson R W and Sobolev N V . 1995, Archaean Re-Os age for Siberian eclogites and constrains on Archaean tectonics, Nature, 374, 711～713 .

Peucker-Ehrenbrink B and Blum J D . 1998, Re-Os isotope systematics anf weathering of Precambrian crustal rocks: implications for the marine osmium isotopic record . Geochim . Cosmochim . Acta, 62, 3193～3203 .

Peucker-Ehrenbrink B and Hannigan R E . 2000, Effects of black shale weathering on the mobility of rhenium and platinum group elements, Geology, 28, 475～478 .

Phllip C . 1990, Minerals handbook . (1988～1989) . Stockton Press

Pokrovski G S and Schott J . Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: Implications for germanium and silicon transport and Ge/ Si ratio in natural waters . Geochem . Cosmochem . Acta, 1998, 62 (21/ 22): 3414～3428

Pokrovski G S and Schott J . Thermodynamic properties of aqueous Ge (IV) hydroxide complexes from 25 to 350℃: Implications for behavior of germanium and the Ge/ Si ratio in hydrothermal fluids . Geochem . Cosmochem . Acta, 1998, 62 (9): 1631～1642

Poplavkov E M, Marchukova I D and Zak S S . 1962, A rhenium mineral in the Dzhezkazgan deposit . Dolk . Akad . Nauk . SSSR, 146 (2), 433～436 .

Potter R W . Pressure corrections for fluid inclusions nomogenization temperatures based on the volumetric properties of the NaCl - H_2O , J . Res . US . Feol ., Surv ., 1977, 5: 603～607

Puchtel I S, Brugmann G E and Hofmann A W . 1999, Precise Re-Os mineral isochron and Pb-Nd-Os isotope systematics of a mafic-ultramafic sill in the 2 . 0 Ga Onega plateau (Batic Shield), Earth Planet . Sci . Lett ., 170, 447～461 .

Puchtel I S, Brugmann G E and Hofmann A W . 2001, ^{187}Os-enriched domain in an Archean mantle plume: evidence from 2 . 8Ga komatiites of the Kostomuksha greenstone belt, NW Baltic Shield, Earth Planet . Sci . Lett .

Rankama K and Sahama T G . 1950, Geochemistry . Chicago University Press, 54 .

Ravizza G and Turekian K K . 1989, Application of ^{187}Re-^{187}Os system to black shale chronology, Geochim . Cosmochim . Acta, 53, 3257～3263 .

Ravizza G, Turekian K K and Hay B J . 1991, The Geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from Black sea . Geochim . Cosmochim . Acta, 55, 3741～3752 .

Right K, Walker R J and Warren P H . 2000, Signifcance of highly siderophile elements and osmium isotopes in the Lunar and Terrestrial mantles . In: Origin of the Earth and Moon, R . M . Canup and K . Righter ed ., Tucson, The University of Arizona Press . 291～322 .

Righter K and Hauri E H . 1998, Compability of rhenium in garnet during mantle melting and magma genesis, Science, 280, 1737～1741 .

Righter K, Chesley J T, Geist D and Ruiz J . 1998, Behavior of Re during magma fractionation: an examole from Volcan Alcedo, Galapagos Archipelago . J . Petrol ., 39, 785～795 .

Rona P A . 1984, Hydrothermal mineralization at seafloor spreding centers . Earth-Science Reviews, 20 (1): 1～104

Roy-Barman M and Allegre C J . 1995, ^{187}Os/ ^{188}Os in oceanic island basalts: tracing oceanic crust recycling in the mantle, Earth Planet . Sci . Lett ., 129, 145～161 .

Roy-Barman M, Luck J . -M and Allegre C J . 1996, Os isotopes in orogenic lherzolite massifs and mantle heterogeneities . Chem . Geol ., 130, 55～64 . Roy-Barman M, Wassergurg G J and Papanastassiou D A . 1994, Osmium isotopic composition of sulfides from basaltic glasses . IGOG - 8, USGS Circular 1107, 272 .

Rye R O and Ohmoto H . Carbon, hydrogen, oxygen, and sulfur isotope study of the Darwin lead-silver-Zine deposit, southern californin: Econ . Geol ., 69, 468～481

Sawkins F J . 1990 , Metal deposits in relation to plate tectonics . Second edition, New York, Springer-Verlag, 17～33, and 110～119 .

Seredin V . and Danilcheva J . 2001, Coal-hosted Ge deposits of the Russian Far East . In: Piestrzynski, A ., et al . (Eds .), Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century . Swets & Zeitlinger Publishers, Lisse, The Netherlands, 89～92

Seredin V ., Shpirt M . and Vassyanovich A . . REE content and distribution in humic atter of REE-rich coals . In: Stanley, et al . (Eds .), Mineral Deposits: Processes to Processing, Balkema, Rotterdam, 1999 , 267～269

Sharp H, Bertrand J, Deferne J, Liebich B W . 1981, A complex rhenium-rich titanium and iron oxide of the crichtonite-senaite group . Neues Jahrbuch Fuer Mineralogie . Monatshefte ., 10 , 433～442 .

Shiller A M . 1988 , Enrichment of dissolved gallium relative to aluminum in natural waters . Geochim . Cosmochim . Acta ., 52 : 1879～1882

Shiller A M . 1998 , Dissolved gallium in the Atlantic Ocean . Marine Chemistry, 61 : 87～99

Shiller A M and Frilot D M . 1996 , The geochemistry of gallium relative to aluminum in Californian streams . Geochim . Cosmochim . Acta, 60: 1323～1328

Shimizu H, Masuda A . Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation . Nature, 1977, 266 (5600): 346～348

Shirey S B and Walker R J . 1998 , The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry, Ann . Rev . Earth Planet . Sci ., 26, 423～500 .

Simmons Stuart F . and Browne Patrick R . L ., 2000 , Hydrothermal minerals and precious metals in the Broadlands-Ohaaki geothermal system: implications for understanding low-sulfidation epithermal environments, Economic Geology, 95 (5): 971 - 1000 .

Smimov V I . Deposit of germanium . In: Ore Deposits of the USSR . Pifman Publ ., London, 1977, 455～462

Statham, P . J . and Burton, J . D ., 1986, Dissolved manganese in the North Atlantic Ocean, 0 - 358N . Earth Planet . Sci . Lett ., 79: 55～65

Sturz A A, Sturdivant A E, Leif R N et al . 1996, Evidence for retrograde hydrothermal reactions in near surface sediments of Guaymas, Gulf of California . Applied Geochemistry, 11: 645～665

Su Wen-chao, Hu Rui-zhong, Qi Hua-wen, et . Geochemistry of siliceous rocks and germanium mineralization of Lincang superlarge germanium deposit in Yunnan province . Chinese science bulletin, 1999, 44 (supplement2): 156～157

Suzuki K, Shimizu H and Masuda A . 1996, Re-Os dating of molybdenite from ore deposits in Japan: implication for the closure temperature of Re-Os system for molybdenite and the cooling history of molybdenum ore deposits, Geochim . Cosmochim . Acta, 60, 3151～3159 .

Symonds R B, Rose W I, Reed M H, Lichte F E and Finnegan D L . 1987 , Volatilization, transport and sublimation of metallicand non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia . Geochim . Cosmochim . Acta, 51, 2083～2102 .

Taran Y A, Hedenquist J W, Korzhinsky M A, Tkachenko S I and Shmulovich K I . 1995, Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands . Geochim . Cosmochim . Acta, 59, 1749～1762 .

Tarkian M, Housley R M, Volborth A, Greis O and Moh G H . 1991, Unnamed Re-Mo-Cu sulfide from Stillwater complex, and crystal chemistry of its synthetic equivalent spinel type (Cu, Fe) (Re, Mo) 4S8 . Eur . J . Mineral ., 3, 977～982 .

Taylor H P Jr . 1974, The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition, Econ . Geol ., 69: 843～883

Taylor S R, McClennan S M . 1985, The continental crust: its composition and evolution . Blackwell Scientific Publi-

cations, 67

Taylor S R . 1982, Planetary science: A lunar perspective . Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas, U . S . A .

Touret J, Bottinga Y . Equation detat pour le CO_2 application aux inclusions carboniques, Bull . Mineral . 1979, 102 (5 - 6) : 577～583

Turekian K K and Pegram W J . 1997, Os isotopic record in a Cenozoic deep-sea core: Its relation to global tectonics and climate . In: Tectonic uplift and climate change, WK Ruddiman ed ., New York, Plenum, 383～397 .

Vlasov K A . 1966, Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits, 2 . Mineralogy of the rare elements . Rhenium Minerals, 765～768 . Israel . Prog . Scientific Translations . Jerusalem .

Volborth A . Tarkian M, Stumpfl E F and Houseley R M . 1986, A survey of the Pd-t mineralization along the 35 km strike of the J . M . Reef, Stillwater complex, Montana . Can . Mineral ., 24, 329～346 .

Walker R J, Morgan J W and Horan M F . 1995, Osmium - 187 enrichment in some plumes: evidence for core-mantle interaction ? Science, 269, 819～822 .

Walker R J, Shirey S B and Stecher O . 1988, Comparative Re-Os, Sm-Nd and Rb-Sr isotope and trace element systematics for Archean komatiite flows from Munro Township, Abitibi Belt, Ontario, Earth Planet . Sci . Lett ., 87, 1～12 .

Walker R J, Shirey S B, Hanson G, Rajamani V and Horan M F . 1989, Re-Os, Rb-Sr, and O isotopic systematics of the Archean Kolar schist belt, Karnataka, India, Geochim . Cosmochim . Acta, 53, 3005～3013 .

Walter M J, Newsom H E, Ertel W and Holzheid A . 2000, Siderophile elements in the Earth and Moon: metal/ silicate partitioning and implications for core formation . In: Origin of the Earth and Moon, R . M . Canup and K . Righter ed ., Tucson, The University of Arizona Press . 265～289 .

Wolfenden E B . 1965, Geochemical behaveiour of trace elements during bauxite formation in Sarawak (Malaysia) . Geodim . Cosmochim . Acta, 29: 1051～1062

Xiaomao Zhang, Paul G Spry, 1994, Calculated stability of aqueous tellyrium species calaverite, and hessite at elevated temperatures, Econ . Geol ., 1974 , 89: 1152 - 1166

Xiong Y and Wood S A . 1999, Experimental determination of the solubility of ReO2 and the dominant oxidation state of rhenium in hydrothermal solutions . Chem . Geol ., 158, 245～256 .

Yaylor S R . 1980, Refractory and moderately volatile element abundances in the earth, moon and meteorites . PLC (11), 1: 333～348

Zhang Qian . 1987, Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic type of Pb-Zn ore deposits . Geochemistry, 6 (2): 177～190

Zhang Z C and Mao J W . 1995, Geology and geochemistry of the Dongping gold telluride deposit, Hebei province, north China, International Geology Review, 37: 1094～1108 .

Zheng Fang and Gesser, H . D ., Recovery of gallium from coal fly ash . Hydrometallurgy, 1996, 41: 187～200

РынсеикоБН, **ВолковВП** . **Геохими**, 1971, (7): 760～773

Левицки B B **等**, **华为译** . **滨海地区的锗 - 煤矿床** . **国外煤田地质**, 1995, 4, 19～23

Поваренных M Ю . **外贝加尔西部地区塔尔巴加泰煤产地褐煤中稀有分散元素赋存形式的研究结果** . **国外煤田地质**, 1996, 2, 21～30

后　　记

本书是在国家自然科学基金重点项目“分散元素成矿机制”支持下，由中国科学院地球化学研究所、中国科学院广州地球化学研究所和成都理工大学的20多位科研人员历时6年研究基础上编写而成。关于分散元素成矿研究的专著国内外少见，因为在西方地球化学文献中很少将分散元素作为一种元素群体对待，前苏联和俄罗斯地球化学界，虽对个别分散元素进行过研究和讨论，但也很少从整体上涉及和探讨分散元素地球化学及成矿问题。本书作者们经过较长时间的研究认识到，分散元素作为一个别具一格的元素群体是客观存在的。作者们将自己的研究成果经过精心整理，编写出了《分散元素地球化学及成矿机制》一书。本书撰写的8种分散元素是目前国内外最全面最系统的一部专著。本书的主要特色如下：

(1) 提出分散元素在特殊地质环境下超常富集机制并能独立成矿的概念，突破了“分散元素不能形成独立矿床”的传统观念。

(2) 分析了我国发育分散元素矿床的特殊地质环境，提出了在中国西南地区存在分散元素成矿域，并探讨了形成该成矿域的有利因素。

(3) 探讨了不同分散元素矿床在中低温和中高温条件下的成矿机制，并按照工业利用和成矿特点对分散元素矿床进行了分类。

(4) 讨论了若干分散元素具多重亲合性，可能是自然界它们趋向分散的因素之一。

(5) 通过对分散元素赋存状态研究，总结出分散元素矿床中分散元素以独立矿物，类质同象，吸附三种形式存在。并发现了一些新的分散元素矿物。

(6) 阐明了分散元素成矿专属性，并将其分为矿床类型专属性和分散元素赋存矿物专属性，探讨了找矿方向。

(7) 对分散元素和细小的分散元素矿物颗粒，采用多手段反复进行分析测试，选择和完善了测试方法，保证了数据可靠，为分散元素研究提供了测试技术支撑。

虽然本书在分散元素地球化学、矿物学和富集机制方面取得了上述新认识，深感还有很多问题需要今后深入研究，如：

(1) 分散元素富集区大陆动力学背景，成矿环境问题需开展更多的构造地质研究。

(2) 因为分散元素矿物多数十分细小，矿物学研究难度很大，应采用物理学与矿物学研究手段相结合，在我国丰富的分散元素矿产资源中，定会有更多新发现。有些造矿矿物中赋存多种分散元素，如闪锌矿中常富含Ge、Cd、In、Ga等，其含量有时很高，达到了工业回收的要求，研究闪锌矿富集分散元素的机理，对成矿和找矿有重要作用。开展分散元素矿物学研究是很有意思的课题，对矿物学发展会作出更大贡献。

(3) 应大力开展分散元素成矿的实验地球化学研究。由于它们在地壳中含量低，若干分散元素常是低温条件下富集成矿，实验难度较大。过去在这方面的研究工作几乎是空白，这项研究又是讨论分散元素矿床理论必不可少的方面。分散元素成矿实验（特别是低温条件下的实验）对实验地球化学的发展会起到促进作用。

(4) 分散元素与生态环境和人体健康有密切关系，特别是 Tl、Se、Cd 等元素影响着人们的健康，虽对铊和硒做过一些研究，但还需要深入，特别是矿山开采过程中，分散元素矿物或富含分散元素的载体物暴露于地表，引起分散元素本身的价态变化，分散元素的不同价态对生态和人体影响的差异很大。表生条件下分散元素本身的价态变化动力学实验研究对环境效应和分散元素地球化学都有重要意义。

总之，分散元素地球化学涉及到岩浆作用、沉积作用、热液作用和表生作用等诸多方面的诸多问题，开展分散元素活化、迁移、富集机理研究不但对成矿和找矿有重要作用，对生态环境和人体健康方面也有重要意义。本书只讨论了分散元素的成矿问题，可以说只是分散元素地球化学研究的开端，更多的问题，有待今后逐步深入研究。

图版及图版说明

图版 I

Ⅰ - 1：红铊矿矿石，标本，原大
Ⅰ - 2：滥木厂铊矿石中的辰砂与重晶石共生，标本，原大
Ⅰ - 3：汞矿石中辰砂晶簇标本，×5
Ⅰ - 4：辰砂晶体标本，×5
Ⅰ - 5：铊矿石中雄黄与雌黄呈现红黄相间彩色，标本，原大
Ⅰ - 6：水绿矾（呈绿色）与铁铝矾（白色）共生
Ⅰ - 7：铁铝矾丝状晶体，标本
Ⅰ - 8：雄黄矿石表明白色绒球状镁毒石，标本

图版 II

Ⅱ - 1：铊矿石表面雪花状石膏，标本，原大
Ⅱ - 2：黄锑华中保留的辉锑矿的格架，标本
Ⅱ - 3：块状羟铝石（白色带绿色），标本
Ⅱ - 4：滥木厂铊矿石中放射状回龙矿，×5
Ⅱ - 5：红铊矿板状和板柱状晶体，标本，×5
Ⅱ - 6：生物成因红铊矿（红色），共生，×5
Ⅱ - 7：热液成因红铊矿，标本
Ⅱ - 8：热液成因红铊矿，标本

图版III

Ⅲ - 1：同生沉积的层纹状砷铊矿石，标本
Ⅲ - 2：受后期改造的条带状砷铊矿石，标本
Ⅲ - 3：欧姆贝化石上的红铊矿（红色），标本
Ⅲ - 4：南华铊矿石后期褶皱，标本
Ⅲ - 5：滥木厂铊矿石中生物假象矿物，共生，×35
Ⅲ - 6：滥木厂铊矿石中生物假象矿物，共生，×35
Ⅲ - 7：南华铊矿区地质景观
Ⅲ - 8：滥木厂铊矿区矿坑口

图版IV

Ⅳ - 1：滥木厂铊矿区矿石堆
Ⅳ - 2：滥木厂铊矿区矿石堆
Ⅳ - 3：窗孔苔藓虫，薄片，×30
Ⅳ - 4：半凹多盘虫，薄片，×30
Ⅳ - 5：古纺锤，薄片，×30
Ⅳ - 6：南岭，薄片，×30

Ⅳ - 7: **多孔苔藓虫，薄片，** ×30

Ⅳ - 8: **格涅茨虫，薄片，** ×30

图版Ⅴ

Ⅴ - 1: **苔藓虫假象红铊矿**（**红色**），**光片，** ×35

Ⅴ - 2: **类生物假象红铊矿，光片，** ×35

Ⅴ - 3: **生物富集呈格涅茨虫假象红铊矿**（**红色**）**和假象斜硫砷汞铊矿**（**黑色**），**光片，** ×35

Ⅴ - 4: **热液改造红铊矿**（**红色**）**矿石，标本**

Ⅴ - 5: **热液改造放射状红铊矿**（**红色**）**矿石，**

Ⅴ - 6: **生物碎屑铊矿石，红铊矿**（**红色**）

Ⅴ - 7: **藻类白云岩**（G - 8，**薄片，单偏光，** ×50）

Ⅴ - 8: **闪锌矿结核的碎块**（I - 8，**光片，** ×4）

图版Ⅵ

Ⅵ - 1: **黄铁矿结核**（I - 15，**光片，** ×3）

Ⅵ - 2: **草莓状闪锌矿**（D - 1，**薄片，单偏光，** ×25）

Ⅵ - 3: **球形闪锌矿**（A - 10，**薄片，单偏光，** ×40）

Ⅵ - 4: **胶状黄铁矿**（E - 6，**光片，** ×10）

Ⅵ - 5: **硫化物晶粒间的硫镉矿**（I - 1，**探针背散射图，** ×350）

Ⅵ - 6: **闪锌矿周围的硫镉矿**（B - 6，**探针背射图，** ×600）

Ⅵ - 7: **闪锌矿中硫镉矿包体**（N = 1，**探针背衍射图，** ×1000）

Ⅵ - 8: **黄铁矿中方铅矿包裹体周围硫镉矿**（B - 4，**探针背散射图**×500）